Ueber Stannite Plumbite und Chromite

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Rudolf Pätsch
aus Gimritz

Halle (Saale) 1934

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14

Ueber Stannite Plumbite und Chromite

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Vorgelegt von

Rudolf Pätsch
aus Gimritz

Halle (Saale) 1934

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV LEIDEN

Berichterstatter: Privatdozent Dr. R. Scholder.
Mitberichterstatter: Geheimrat Professor Dr. Vorländer.
Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1933.

INHALT

Seite

Einleitung 1

I. Ueber Stannite.

Aeltere Angaben der Literatur 3
Natrium-trihydroxo-stannit 4
Erdalkalistannite 7
Barium-trihydroxo-stannit 8
Strontium-trihydroxo-stannit 9
Barium-trihydroxo-stannit (wasserfrei) . . 10
Oxo-hydroxo-stannite 10
Oxo-hydroxo-stannite von Barium . . . 11
Oxo-hydroxo-stannite von Strontium . . . 11
Konstitution der Stannite 14
Halogeno-hydroxo-stannite 20
Natrium-jodo-hydroxo-aquo-stannite . . . 21
Erdalkali-jodo-hydroxo-stannite von Barium und Strontium 25

II. Ueber Plumbite.

Angaben der Literatur 27
Natrium-halogeno-hydroxo-plumbite . . . 27
Dinatriumplumbite Pb : Na = 1 : 2 . . . 28
Natrium-halogeno-hydroxo-plumbite Pb : Na = 1 : 1,5 29
Natrium-halogeno-hydroxo-plumbite Pb : Na = 1 : 1,75 30
Versuche zur Darstellung von reinem Natrium-hydroxo-plumbit 34
Fällungen von Plumbitlösungen mit Baryt . . 36

III. Ueber Chromite.

Angaben der Literatur 39
Bodenkörper von verschiedenen Laugenkonz. bei niederer Temperatur 40
Bodenkörper von verschiedenen Laugenkonz. bei erhöhter Temperatur 41
Kristallisationen aus den Filtraten . . . 42
Halogenohydroxochromite 46
Zusammenfassung 47

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546025_0066

EINLEITUNG

Die klassische Theorie zur Erklärung der Wiederauflösung von Metallhydroxyden in überschüssiger Lauge besagt, daß bei diesem Vorgang ein partieller oder vollständiger Ersatz des Wasserstoffs durch Alkali stattfindet unter Bildung von Alkalisalzen nach der Gleichung:

$$Me(OH)_x + x\ NaOH = Me(O\ Na)_x + x\ H_2O.$$

Auf Grund dieser Reaktion wird angenommen, daß amphotere Metallhydroxyde nicht nur in Metall- und OH-Jonen dissozieren können, sondern auch — allerdings nur in geringem Maße — in Wasserstoffionen und den negativ geladenen Metallsauerstoffrest. Im Gegensatz zu dieser klassischen Auffassung über das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden steht die komplexchemische Theorie, nach der diese Reaktion in einer Anlagerungsreaktion von Alkalihydroxyd an Schwermetallhydroxyd besteht, unter Bildung von Alkalihydroxosalzen des betreffenden Metalls. So formuliert P. Pfeiffer (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 40, 1908, 4036). Die Wiederauflösung von $Zn(OH)_2$ in NaOH nach der Gleichung:

$$Zn(OH)_2 + NaOH = + Zn(OH)_3\ Na.$$

Der Vorgang entspricht vollständig der Bildung eines Halogenosalzes im Sinne Werners z. B. $Pt\ Cl_4 + 2\ KCl = [Pt\ Cl_6]\ K_2$. Diese komplexchemische Auffassung hat neuerdings durch die Untersuchungen von H. Meerwein und Th. Bersin (Liebigs Annalen 476, 1929, 113) über Alkoxosalze eine starke Stützung erfahren. Wenn trotzdem heute noch ziemlich allgemein die klassische Theorie vertreten wird, nach der das amphotere Metallhydroxyd auch schwach sauren Charakter haben kann, so liegt das daran, daß bisher die komplexchemische Auffassung lediglich auf Analogieschlüsse sich gründet, während eine exakte Beweisführung noch fehlt. Diese Feststellung gilt allerdings nicht für Platinate, Stannate und Plumbate.

Nach den Untersuchungen von R. Scholder mit R. Felsenstein u. H. Weber (Z. für Anorg. u. Allgem. Chem. 1933) über Zinkate, Cuprite u. Kobaltite kann für diese Verbindungen die Richtigkeit der Formulierung als Hydroxosalze als bewiesen gelten (Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung von R. Scholder, Z. für angew. Chem. 45 [1933], 509). In der vorliegenden Arbeit wurden diese

Untersuchungen auf das amphotere Verhalten von $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ und $Cr(OH)_3$ ausgedehnt. Dabei war es notwendig, zunächst zu versuchen, kristallisierte Stannite, Plumbite und Cromite darzustellen, denn obgleich die Wiederauflösung der genannten Hydroxyde in Laugen und die dabei entstehenden alkalischen Metallhydroxyd-haltigen Lösungen zu den alltäglichsten Erscheinungen der anorganischen Chemie gehören, finden sich trotzdem keine oder nur vereinzelte Angaben über die Darstellung kristallisierter Stannite, Plumbite oder Chromite. Auf Grund der präparativen Erfolge, die zur Darstellung der gesuchten Salze führten, war es möglich, experimentelle Beweise für die Richtigkeit der Formulierung dieser Verbindungen als Hydroxosalze zu liefern und zwar in erster Linie durch dei Festlegung des Verlaufes der Wasserabgabe. Die vorliegende Arbeit zerfällt in 3 Teile:

I. Ueber Stannite,
II. Ueber Plumbite,
III. Ueber Chromite.

I. Ueber Stannite.

Aeltere Angaben der Literatur.

Es ist schon sehr lange bekannt, daß sich $Sn(OH)_2$ in überschüssiger Alkalilauge leicht wieder auflöst unter Bildung einer echten Lösung. A. Hantzsch (Z. für anorg. Chem. 30 [1902] 289) schloß aus Leitfähigkeitsmessungen und aus der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Aethylacetat durch alkalische Stannitlösung, daß das Zinn(2)-Hydroxyd eine zwar schwache, aber doch unvergleichlich stärkere Säure ist als $Zn(OH)_2$ und daß dabei das Zinn als einbasische Säure fungiert unter Bildung eines Natriumstannits $Sn{=}\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}$. Aus Untersuchungen beim zweiwertigen Germanium schloß er, daß das Natriumstannit jedoch wahrscheinlich als sogenanntes Zinnameisensaures Salz $O = Sn{<}\begin{matrix}H\\ONa\end{matrix}$ zu formulieren sei. Nach H. Goldschmidt und M. Eckardt (Z. für Physik. Chem. 56 [1906] 386) ist in alkalischer Lösung wenigstens der Hauptsache nach das Mononatriumsalz $Sn{=}\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}$ enthalten. Die Säurestärke von $Sn(OH)_2$ ist von der Größenordnung der Acitität des Phenols. Die Lösungen von $Sn(OH)_2$ in konzentrierten Laugen sind nach den Angaben der Literatur nicht beständig, sondern zersetzen sich entweder unter Ausscheidung von wasserfreien SnO oder von Sn, wobei gleichzeitig infolge Disproportionierung des Stannits Alkali-Stannat entsteht. Aus der Luft nehmen Stannitlösungen sehr leicht Sauerstoff auf. Ueber die Darstellung definierter Stannite aus wässriger Lösung finden sich bis jetzt keine Angaben in der Literatur. Dagegen beschreiben S. Tamaru und H. Sakurai (Z. für anorg. u. allgem. Chem. 195 [1931], 24) in neuester Zeit die Darstellung einheitlicher Erdalkalistannite z. B. $Ca\ Sn\ O_2$ auf thermischen Wege durch Einwirkung von Sn O-Dampf auf Ca O im Vakuum bei hoher Temperatur. Ebenso konnten dieselben Forscher (Z. f. allgem. u. anorg. Chemie 195 [1931] 35) auch Thiooxystannite der Erdalkalien thermisch darstellen, z. B. $SnS\ .\ 2\ BaO$. Die interessanten Versuche besagen naturgemäß nichts über die Verhältnisse in der wässrigen alkalischen Stannitlösung.

Natrium-trihydroxo-stannit.

Bei den Versuchen zur Darstellung kristallisierten Natriumstannits konnte man auf einen präparativen Erfolg nur hoffen, wenn es gelang, in einer konzentrierten Natronlauge möglichst viel zweiwertiges Zinn in Lösung zu bringen, da von vornherein anzunehmen war, daß das Natriumstannit ziemlich leicht löslich ist, auch noch bei erhöhter Laugenkonzentration. Während man nun bei einer Zinkatlösung hohe Zn-Konzentration sehr einfach durch Sättigung hochkonzentrierter siedender Lauge mit Zn O und eventuelle nachfolgende Verdünnung der über 50 % igen Lauge erreicht, ist die Anwendung höherer Temperatur an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft und in jedem Falle mit größter Vorsicht zu handhaben. Man kann zwar eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte und klar filtrierte Stannitlösung auf etwa 80° erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt. Ist jedoch bei diesem Erhitzen Zinn(2)-oxydhydrat noch ungelöst vorhanden, so tritt beim Erwärmen nicht etwa weitere Auflösung ein, sondern Uebergang von diesen in Sn O bzw. Disproportionierung in Sn und Stannat. Es ist daher ausgeschlossen zu einer an Zinn auch nur einigermaßen konzentrierten Lösung zu gelangen durch Eintragen von Sn O in Lauge von gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Prinzipiell ist bei der Darstellung der an Sn konzentrierten Lösung darauf zu achten, daß das Sn möglichst lange als weißes oder gelbes Oxydhydrat vorliegt und jedenfalls nicht in dunkel gefärbtes Sn O übergeht. Eine zweite Schwierigkeit ist dadurch gegeben, daß, wie schon in der Literatur angegeben, weißes oder gelbes Zinnoxydhydrat in sehr konzentrierten Laugen (40 % und höher) spontan schon bei gewöhnlicher Temperatur einerseits in SnO, andererseits unter Disproportionierung in Sn und Stannat übergeht. Selbst bei längerem Stehen einer anfänglich klaren Stannitlösung in konzentrierter Lauge beobachtet man die allmähliche Bildung eines Zinnspiegels an den Glaswänden. Zahlreiche Versuche führten schließlich zur Auffindung einer Methode, nach der man eine Stannitlösung erhält, die sowohl an Alkali wie auch an Zinn hochkonzentriert ist. Als Zinnverbindung verwendet man dabei Zinnchlorür pro Analysi Merck ($SnCl_2 . 2H_2O$), da SnO unbrauchbar und $Sn(OH)_2$ in größerer Menge schlecht darstellbar und außerdem sehr empfindlich ist.

Zur Darstellung der Stannitlösung wurden zu einer in Eis-Kochsalz-Mischung etwas unter 0° abgekühlten Natronlauge (37 g NaOH in 100 cm H_2O) in kleinen Anteilen (etwa je 4 ccm) 22 ccm einer auf Zimmertemperatur gehaltenen Lösung von 90 g $Sn Cl_2 . 2H_2O$ in 35 ccm H_2O (gleich 66 ccm Lösung) unter möglichsten Ausschluß von

Luft zugegeben. Das primär ausfallende weiße $Sn(OH)_2$ löst sich leicht in der Lauge auf. Die Temperatur muß stets bei 0^0 gehalten werden, dabei ist zu beachten, daß Reaktionswärme auftritt. Die durch sehr wenig kolloidales Sn O schwach getrübte Lösung wird auf dem Wasserbade mäßig erwärmt und gleichzeitig werden 37 g NaOH fest nachgetragen. Dabei soll die Temperatur 70^0 nicht übersteigen. Das durch doppelte Umsetzung gebildete NaCl, das durch etwas ausgeflocktes SnO verfärbt ist, scheidet sich dabei aus und wird sofort abfiltriert. Die fast stets klare Lösung wird erneut auf mindestens 0^0 gekühlt und wiederum in derselben Weise wie oben angegeben mit 22 ccm der $Sn\,Cl_2$-Lösung unter gutem Schütteln versetzt. Ohne das erneut ausgeschiedene NaCl zu berücksichtigen, werden nochmals unter gleichzeitigem Erwärmen 37 g NaOH nachgetragen. Die 60 70^0 heiße Lösung wird von durch wenig SnO verfärbtem NaCl abfiltriert, etwas unter 0^0 gekühlt und unter ständiger Kühlung mit dem letzten Drittel der $Sn\,Cl_2$-Lösung (22 ccm) versetzt. Nunmehr wird unter gleichzeitigem Erwärmen im Wasserbad - wiederum ohne Berücksichtigung des ausgeschiedenen NaCl - zum dritten Mal festes NaOH nachgetragen und zwar 70 g. Die heiß von NaCl durch Filtration getrennte Lösung (stets Glassinternutsche 17 G 3) wird auf 0^0 gekühlt und bleibt einige Zeit bei dieser Temperatur. Nach 1 –2 Stunden beobachtet man die beginnende Abscheidung weißer Kristallnadeln von Natriumstannit. Dieser erste Anteil der Kristallisation wird abfiltriert und verworfen, da er, wie im Mikroskop leicht zu sehen ist, noch etwas Kochsalz in Form von Oktaedern enthält. Das klare farblose Filtrat wird bei 0^0 gehalten und Liefert nach 3 bis 4 Stunden eine sehr reichliche Kristallisation von völlig reinem, weißen Natriumstannit von mikroskopischen Nadeln. Das Stannit wird abfiltriert und auf Ton über H_2SO_4 konz. im Vakuum von Mutterlauge möglichst befreit und getrocknet. Nach etwa 6 12 Stunden ist das Präparat trocken. Mit zunehmender Entfernung der Mutterlauge durch den Ton unter gleichzeitiger Mitwirkung der Temperaturerhöhung (nunmehr Zimmertemperatur) färbt sich das anfänglich rein weiße Präparat vom Rande aus gelb und später braun und schließlich graubraun. Diese Verfärbung ist durch den Uebergang von $Sn(OH)_2$ in SnO bedingt; außerdem vor allem bei längerer Aufbewahrung durch Disproportionierung. Die Analyse erweist, daß der Grad der Zersetzung nach den ersten 6—12 Stunden noch gering ist. Es ist selbstverständlich, daß bei der gesamten Darstellung auf möglichst weitgehenden Luftausschluß geachtet wird, um die Bildung von Natriumstannat in größerer Menge zu verhindern

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Analysenergebnisse von verschiedenen Darstellungen zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Nr	% Sn	% Na	% H_2O	Sn : Na : H_2O	M
1	59,00	12,90	—	1 : 1,10 —	201,2
2	60,39	12,40	—	1 : 1,06 —	196,6
3	59,98	13,03	14,51	1 : 1,12 : 1,60	197,9
4	59,82	13,39	14,14	1 : 1,15 : 1,56	198,5

Aus der Tabelle ergibt sich als stöchiometrische Zusammensetzung 2 Sn O . Na_2O . $3H_2O$, entsprechend dem Hydroxosalz $[Sn(OH)_3]$ Na. Bei Nr. 4 wurden 0,7 % CO_2 gefunden. In der letzten Reihe der Tabelle findet sich das aus dem Sn-Wert berechnete Molekulargewicht, das auf Grund der anhaftenden NaOH und H_2O etwas höher liegt als das für $Sn(OH)_3$ Na errechnete Molekulargewicht 192,7.

Analysenmethode: Die mit Wasser befeuchtete Substanz wurde mit HNO_3 konz. abgeraucht und der Rückstand mit heißem Wasser für die Bestimmung von Na als Na_2SO_4 ausgezogen. Das Zinn wurde als SnO_2 ausgewogen. Die Wasserbestimmung wurde im Schiffchen bei etwa 600° unter Zusatz von $K_2 Cr_2 O_7$ durchgeführt. Der Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ ist in diesem Falle nicht unbedingt erforderlich. Gleichzeitig erhielt man den CO_2-Gehalt. Schon aus der Darstellungsmethode ergibt sich, daß das Natriumstannit sehr leicht zersetzlich ist. Die Zersetzung ist stark temperaturabhängig; so war eine unter Mutterlauge befindliche Kristallisation, die ständig auf 0° gehalten wurde noch rein weiß, während man unter gleichen Bedingungen unter Zimmertemperatur erhebliche Graufärbung (offenbar Sn-Abscheidung) schon nach etwa 12 Stunden beobachtet. Dieselbe Beobachtung macht man in noch ausgeprägterem Maße beim festen Salz. Ein nur kurz auf Ton getrocknetes, fast noch weißes Präparat, im Reagensrohr eingeschmolzen, zeigte bei Zimmertemperatur schon nach 2 Stunden starke Verfärbung, während dasselbe Präparat bei 0° nach dieser Zeit noch keine Spur weiterer Zersetzung aufwies. Sowohl in der Stannitlösung, wie im Präparat, kann der Uebergang vom zweiwertigen zum vierwertigen Sn sowohl durch Luftoxydation, wie durch Disproportionierung erfolgen. Durch Jodtitration in saurer Lösung unter möglichsten Luftabschluß und nachfolgende Bestimmung des gesamten Sn wurde festgestellt, bis zu welchem Betrage vierwertiges neben zweiwertigem Zinn vorlag. So wurde gefunden, daß in der Mutterlauge der Stannitkristallisation 96,4 % des vorhandenen Sn in zweiwertiger Form vorlagen. In dem noch feuchten weißen

Natriumstannit verbrauchte eine Probe 30,91 ccm n/10 Jodlösung und lieferte anschließend 0,2364 g SnO_2. Daraus errechnet sich, daß 98,53 % Sn zweiwertig vorlagen. Nach derselben Methode wurde bei einem getrockneten, ein Tag altem Natriumstannit 81,6 % Sn zweiwertig gefunden. Nach 2 Tagen nur noch 74,4 %. Diese Bestimmung umfaßt das noch vorhandene zweiwertige als auch das durch Disproportionierung entstandene metallische Zinn, das bei der Auflösung in HCl mit in Lösung geht und bei der jodometrischen Titration mit erfaßt wird.

Die Kristallform des Natriumtrihydroxostannits ist durchaus charakteristisch. Es sind millimeterlange Nadeln bis Balken, die an den Enden abgeschrägt oder zugespitzt sind.

Die Formulierung des dargestellten Natriumstannits als Hydroxosalz könnte an sich durch den Verlauf der Entwässerung bei höherer Temperatur wie beim Natriumtrihydroxozinkat bewiesen werden. Versuche ergaben jedoch, daß die Zersetzung des Natriumstannits in Stannat und Zinn schon bei mäßiger Temperaturerhöhung so stark ist, und der Verlauf der Wasserabgabe durch diese Reaktion so beeinflußt wird, daß man ein völlig falsches Bild erhält. Die Konstitution als Hydroxosalz ist trotzdem sicher gestellt durch den Verlauf der Entwässerung bei den aus der Natriumstannitlösung durch doppelte Umsetzung hergestellten Erdalkalihydroxostanniten. Versuche zur Darstellung eines Tetrahydroxostannits $Sn(OH)_4Na_2$ analog dem Zinkat $Zn(OH)_4Na_2$ aus Natronlauge von maximaler NaOH-Konzentration schlugen fehl. Dieser präparative Befund stimmt mit den Ergebnissen physikalisch-chemischer Messungen überein.

Erdalkalistannite.

Allgemeines. Es wurde versucht, durch doppelte Umsetzung des in den alkalischen Stannitlösungen vorhandenen Trihydroxostannits mit Barium- oder Strontiumhydroxyd zu entsprechenden Erdalkalisalzen zu gelangen. Dabei ergab sich, daß bei Zusatz von $Ba\{Sr\}(OH)_2$-Lösung fast augenblicklich ein mikrokristalliner Niederschlag entsteht, der reichlich Erdalkali und Zinn enthält. Ueberraschenderweise war dieser Niederschlag je nach den Versuchsbedingungen rein weiß mit höchstens einem schwachen Stich nach gelb oder zumal beim Sr intensiv gelb. Unter dem Mikroskop zeigte sich eine entsprechende Verschiedenheit der Kristallformen. Zahlreiche Versuche führten zur Festlegung der genauen Darstellungsbedingungen für die weißen und die gelben Erdalkalistannite. Der bemerkenswerte Farbenunterschied konnte durch Ver-

schiedenheit der Konstitution erklärt werden. Nachfolgend werden zunächst die weißen Erdalkalistannite beschrieben, die in ihrer Konstitution dem Natriumtrihydroxostannit völlig entsprechen.

Die für die Darstellung der Erdalkalistannite verwendete Alkalistannitlösung wurde in derselben Weise hergestellt wie die Stannitlösung für die Darstellung des Natriumstannits; jedoch wurden beim dritten Mal statt 70 g nur 40 g NaOH fest zugegeben. Man erreicht dadurch, daß bei der Kühlung der fertigen Natriumstannitlösung auf 0° kein Natriumstannit mehr auskristallisiert. Die Lösung bleibt klar und kann daher sofort zur Umsetzung mit Erdalkalihydroxyd verwendet werden. Die aus 100 ccm H_2O, 3×37 ; 40 g NaOH und 90 g $SnCl_2 . 2H_2O$ in 35 ccm H_2O erhaltene Natriumstannitlösung hat nach der letzten Filtration von NaCl ein Volumen von 175 ccm. Durch Titration wurde die Normalität der Lauge (NaOH gesamt) zu 14,5 n ermittelt; ihr Gehalt an zweiwertigem Sn wurde durch Jodtitration bestimmt: 100 ccm enthalten 21,2 g Sn, das besagt, daß bei der Herstellung der Stannitlösung rund 20 % des angewandten Zinns (als $SnCl_2 . 2H_2O$) ungelöst bleiben.

Barium-trihydroxo-stannit $[Sn(OH)_3]_2Ba . 2H_2O$.

Zur Darstellung wurden 85 ccm einer auf 0° gekühlten Natruimstannitlösung (Darstellung siehe oben) mit einer Lösung von 6 –7 g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ in 30—50 ccm Wasser in kleinen Anteilen versetzt. Es fällt sogleich ein feinkristalliner weißer Niederschlag aus, der im Verlauf des Eintragens dar Barytlösung einen kleinen Stich ins Gelbe bekommt. Der so dargestellte Niederschlag ist sicher die angegebene reine Bariumstannitverbindung, die jedoch in diesem Zustand schlecht filtriert. Man erwärmt daher die Lösung samt Niederschlag auf 70 80°; dabei ändert sich weder Farbe noch Zusammensetzung der Verbindung, sehr im Gegensatz zum Verhalten des entsprechenden Strontiumsalzes. Der abgesaugte Niederschlag wird auf Ton aufgestrichen und im stickstoffgefüllten Exsikkator ohne Trockenmittel 6—12 Stunden belassen.

Tabelle 2.

Nr.	% Sn	% Ba	% H_2O	% Na	% CO_2	Sn : Ba : H_2O : Na	M	Gesamt %
5	42,47	26,07	18,52	1,74	1,10	1 : 0,53 : 2,87 : 0,21	279,5	99,30
6	42,07	28,21	16,52	1,24	1,50	1 : 0,58 : 2,59 : 0,10	282,1	—
7	42,95	27,00	16,48	1,62	1,57	1 : 0,54 : 2,56 : 0,19	276,3	99,15
8	43,41	29,04	18,58	1,59	—	1 : 0,58 : 2,82 : 0,19	273,6	

Die Analysenzahlen der Tabelle 2 ergeben die Zusammensetzung $2SnO . BaO . 5H_2O$, d. h. $[Sn(OH)_3]_2Ba . 2H_2O$. In

Uebereinstimmung mit dieser Formulierung als Dihydrat verloren 0,9256 g des Präparates Nr. 5 über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Konstanz nach 3 Tagen 0,0782 g H_2O entsprechend 1,31 Mol H_2O. Die entwässerte Substanz enthält auf ein Sn noch 1,56 Mol H_2O. Die Verbindung ist einwandfrei mikrokristallin, jedoch so fein, daß eine Kristallform nicht zu erkennen war. Wird die Stannitlösung bei —10° mit der Barytlösung gefällt, so entsteht zunächst ein schleimiger, dickflüssiger Niederschlag, der nach kurzer Zeit vor allem bei geringer Temperaturerhöhung feinpulvrig wird. Das Bariumhydroxostannit ist in festem Zustand wesentlich beständiger als das Natriumsalz. Es gelingt daher die Isolierung der getrockneten rein weißen Substanz, allerdings färbt sich das Präparat besonders im Licht, auch wenn es unter Stickstoff eingeschmolzen ist im Verlauf von Tagen grauschwarz.

Zur Analyse wurde die Verbindung zunächst wie das Natriumsalz behandelt; im Filtrat von SnO_2 wurde zuerst das Barium als $BaSO_4$, anschließend das Natrium als Na_2SO_4 bestimmt. Wasser und CO_2 wiederum mit $K_2Cr_2O_7$.

Strontium-trihydroxo-stannit $[Sn(OH)_3]_2Sr \cdot 2H_2O$.

Die Darstellung dieser Verbindung entspricht der des Bariumsalzes weitgehend. Jedoch kann die Fällung bei wesentlich höherer Temperatur durchgeführt werden. Man erhält trotzdem das Dihydrat. 85 ccm der Stannitlösung (Temperatur 10°) wurden mit einer etwa 50° warmen Lösung von 3–4 g $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 35 ccm H_2O versetzt. Es fällt sofort ein weißer sehr fein-kristalliner Niederschlag aus; dieser wird wie beim Ba-Salz angegeben isoliert und getrocknet.

Tabelle 3.

Nr.	% Sn	% Sr	% H_2O	% Na	% CO_2	Sn : Sr : H_2O : Na	Mol-Gew.
9	43,53	17,10	19,98	3,73	—	1 : 0,53 : 3 03 : 0,44	272,8
10	44,58	18,91	19,31	3,11	1,03	1 : 0,61 : 2,85 : 0,36	266

Die Analysenzahlen zeigen, daß die Verbindung durch wesentlich mehr Erdalkalihydroxyd und NaOH verunreinigt ist als die Ba-Verbindung. Wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das Salz nicht nachträglich in der Mutterlauge erhitzt werden konnte wie das Ba-Salz; erhitzt man nämlich den weißen Niederschlag mit der Mutterlauge, so geht er unter Vergrößerung der Kristalle in das gelbe Strontiumstannit (vgl. S. 11) über. Immerhin zeigen die Zahlen, daß die Strontiumverbindung dem Ba-Salz völlig entspricht.

Barium-trihydroxo-stannit (wasserfrei).

Zur Darstellung gibt man in 85 ccm eine Stannitlösung von Zimmertemperatur, eine 40–50° warme Lösung von 7 g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ in 35ccm H_2O. Nach der Fällung beträgt die Temperatur 35–40°. Der weiße, ganz schwach gelbstichige Niederschlag besteht aus kleinen, kugeligen Kristallaggregaten. Isolierung und Trocknung wie bei den vorher beschriebenen Erdalkalistanniten.

Tabelle 4.

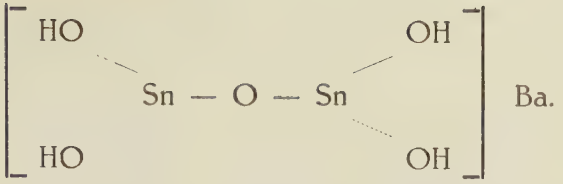
Nr.	% Sn	% Ba	% H_2O	% Na	% CO_2	Sn :	Ba :	H_2O :	Na	Mol-Gew.
11	47,98	28,47	12,57	0,60	—	1 :	0,51 :	1,72 :	0,07	247,4
12	46,87	28,02	13,11	0,98	0,90	1 :	0,52 :	1,84 :	0,11	249,0
13	49,18	28,90	12,16	0,74	0,50	1 :	0,51 :	1,63 :	0,08	241,4
14	49,08	28,29	11,60	1,02	0,30	1 :	0,50 :	1,56 :	0,10	241,9

Aus den Analysenzahlen ist ersichtlich, daß die wasserfreie Verbindung $[Sn(OH)_3]_2Ba$ vorliegt. Man erhält die Verbindung verhältnismäßig rein. Die Darstellung unterscheidet sich von der des Monohydrats nur durch die höhere Fällungstemperatur. Man kann auch diese Verbindung unter der Mutterlauge auf 70–80° erhitzen, ohne daß eine Veränderung eintritt. Das trockene Pulver ist an sich weiß, zeigt jedoch leicht einen gelblichen Stich. Es gibt über Schwefelsäure im Vakuum nur eine Gewichtsabnahme von etwa 0,1–0,2 Mol H_2O (z. B. Nr. 11 1,33 % entsprechend 0,17 Mol; im Präparat bleibt $Sn : H_2O = 1 : 1,55$).

Versuche, die entsprechende wasserfreie Sr-Verbindung darzustellen, schlugen fehl. Dieser Befund ist nicht merkwürdig, weil bei derselben Temperatur, bei der beim Ba die wasserfreie Verbindung fällt, beim Strontium noch das Dihydrat beständig ist. Geht man beim Sr entsprechend höher mit der Temperatur, so bildet sich sofort die nachfolgend beschriebene gelbe Oxohydroxo-Verbindung.

Oxo-hydroxo-stannite von Ba und Sr.

Bei den Hydroxostanniten mit dem Anion $Sn(OH)_3'$ müssen auf ein Mol Sn mindestens 1,5 Mol H_2O gefunden werden. Bei der Bearbeitung der Erdalkalistannite wurden jedoch sehr gut kristallisierte Stannite aufgefunden, die auf ein Sn nur noch 1 Mol H_2O enthielten. Es sind die schon früher erwähnten gelben Fällungen. Auf Grund des Wassergehaltes können diese Verbindungen kaum reine Hydroxosalze sein. Es sind vielmehr, wie später noch dargetan wird, Oxohydrosalze mit einer Sauerstoffbrücke, z. B.



Man erhält diese Verbindungen, wenn man die Natriumstannitlösung bei mindestens 70° mit heißer Erdalkalihydroxydlösung fällt.

Barium-oxo-hydroxo-stannit.

85 ccm der üblichen Stannitlösung werden auf 75° erwärmt und mit einer heißen filtrierten Lösung von 7 g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ in 15 ccm H_2O gefällt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Unter dem Mikroskop längliche schräg geschnittene Kristalle, die vielfach aggregiert sind. Nach dem Absaugen wurden die Kristalle in der üblichen Weise von NaOH befreit und getrocknet.

Tabelle 5.

Nr.	% Sn	% Ba	% H_2O	% Na	% CO_2	Sn : Ba : H_2O : Na	Mol-Gewicht
15	50,05	29,46	8,25	0,91	0,23	1 : 0,51 : 1,09 : 0,09	237,3
16	49,84	28,51	9,52	1,32	0,60	1 : 0,50 : 1,20 : 0,14	238,2
17	49,35	29,35	8,71	1,22	0,70	1 : 0,50 : 1,13 : 0,13	240,5
18	50,58	28,29	8,22	0,92	0,30	1 : 0,49 : 1,07 : 0,09	234,7

Das theoretische Molekulargewicht beträgt 229,4. Die aus den Sn-Prozenten berechneten Molekulargewichte sind etwas höher wegen des anhaftenden NaOH bzw. Na_2CO_3, das wiederum ein Mehr an H_2O bedingt. Es wurde bei dieser und allen übrigen Verbindungen, sofern eine Gesamtanalyse vorlag, die Summe der Prozente $SnO + BaO + H_2O + Na_2O + CO_2$ berechnet und stets zwischen 99 und 101 Prozent gefunden (z. B. bei Nr. 17 : 99,83%). Bei lang anhaltenden Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum verliert die Verbindung nur ganz geringe Mengen von anhaftenden H_2O, z. B. Nr. 17 0,03 Mol. Durch Jodtitration wurde bei Nr. 16 festgestellt, daß von dem vorhandenen Zinn 98,7 % zweiwertig vorlagen.

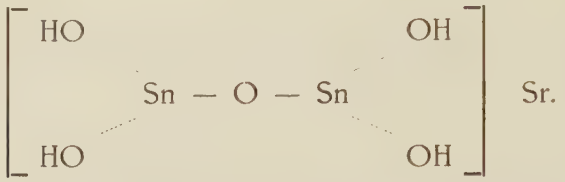
Strontium-oxohydroxo-stannit.

Zu 85 ccm heißer (70—80°) Stannitlösung gibt man eine 90—100° heiße filtrierte Lösung von 4 g $Sr(OH)_2 . 8H_2O$ in 30 ccm H_2O. Es entsteht sofort eine sehr einheitliche, kristalline, leuchtend gelbe Fällung. Man trocknet auf Ton unter Stickstoff im leeren Exsikkator.

Tabelle 6.

Nr.	% Sn	% Sr	% H_2O	% Na	% CO_2	Sn : Sr : H_2O : Na	Mol-Gewicht
19	55,35	21,64		2,00		1 : 1,52 : — : 0,18	214,9
20	55,42	20,91	9,34	1,21	0,80	1 : 0,51 : 1,11 : 0,11	214.2
21	54,95	20,85	11,30	0,27	0,76	1 : 0,51 : 1,35 : 0,03	216,0
22	54,27	21,49	9,08	2,16	—	1 : 0,53 : 1,10 : 0,20	217,5
23	55,57	21,23	9,21	1,21	0,80	1 : 0,52 : 1,09 : 0,11	212,8
24	55,31	20,18	9,20	1,43	0,80	1 : 0,50 : 1,12 : 0,14	214,6

Aus den Analysenzahlen ergibt sich auch für die Sr-Verbindung Sn : H_2O = 1 : 1 und damit wiederum die Formulierung als



Das errechnete Molekulargewicht gegenüber dem theoretischen (204,5) ist wiederum etwas höher. Rechnet man die experimentell bestimmten Mengen an Verunreinigung zusammen, so bekommt man innerhalb der Fehlergrenze das aus den Sn-Prozenten berechnete Molekulargewicht. Die Gesamtprozente der Oxyde betragen beispielsweise bei Nr. 22 100,2; bei Nr. 23 100,1 %. Die Farbe des getrockneten Präparats ist so leuchtend gelb wie Bleichromat. Die Sr-Verbindung ist tiefer gelb als die Ba-Verbindung. Versuche, bei denen die heiße Stannitlösung mit 1 g $Sr(OH)_2 . 8H_2O$ in wenig H_2O vorgefällt wurde, um auf diese Weise die Abscheidung von $SrCO_3$ zusammen mit der Hauptfällung des Strontiumstannits zu verhindern, ergaben bei der nachfolgenden Fällung des Filtrats mit mehr Strontiumhydroxyd (Hauptfällung) kein reineres Präparat. Der CO_2-Gehalt der Präparate ist daher wohl in der Hauptsache durch die nachträgliche Aufnahme von CO_2 aus der Luft im Verlauf der Isolierung bedingt. Während beim Barium-trihydroxo-stannit bei der Trocknung über Schwefelsäure stets nur anhaftendes Wasser wegging, sodaß das zur Gewichtskonstanz getrocknete Präparat mindestens noch 1,50 Mol H_2O enthielt, wurde bei den Oxohydroxosalzen und zwar ganz besonders bei der Sr-Verbindung gefunden, daß bei der Trocknung über Schwefelsäure die Wasserverhältniszahl kleiner als 1 wurde und zwischen 0,9 und 1,0 lag. So wurde z. B. Präparat 23 nach der Darstellung geteilt. Der auf Ton ohne Schwefelsäure getrocknete Anteil (staubend trocken!) ergab die Analysenzahlen der Tabelle 6 (Sn : H_2O = 1 : 1,09). Ueber Schwefelsäure getrocknet wurde Sn : H_2O = 1 : 0,95 gefunden. Aeußerlich war keine Veränderung

wahrnehmbar. Dieser Befund kann wohl so erklärt werden, daß ein allerdings geringer Uebergang von - Sn - OH nach - Sn - O - unter Wasserabgabe stattfindet und zwar nur bei der Oxo-hydroxo-Verbindung, bei der gewissermaßen die Bildung von Sn O schon eingeleitet ist.

Während die reinen Trihydroxostannite von Na, Ba, Sr durch Wasser sofort unter Dunkelfärbung zersetzt setzt werden, kann man die gelben Oxohydroxostannite von Ba und Sr in Wasser kurze Zeit aufschlämmen, ohne daß eine Aenderung der Farbe beobachtet wird. Versuche zu völlig reinen Präparaten durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol zu gelangen, ergaben jedoch in Uebereinstimmung mit dem mikroskopischen Bild, das beim gewaschenen Präparat eine gewisse Korrosion der Kristalle erkennen ließ, daß man auf diese Weise zwar das anhaftende NaOH weitgehend entfernen kann, gleichzeitig steigt jedoch die Erdalkali-Verhältniszahl an.

So ergab ein Präparat Sn : Ba : Na = 1 : 0,49 : 0,14, nach dem Waschen mit 60 %igen Alkohol 1 : 0,53 : 0,03; ein Präparat Sn : Sr : Na = 1 : 0,53 : 0,20 nach dem Waschen mit Wasser 1 : 0,57 : 0,06. Ein anderes Sn : Sr : Na = 1 : 0,49 : 0,25 nach kurzem Waschen mit Wasser 1 : 0,52 : 0,05. Die gewaschenen Präparate verfärben sich beim Trocknen mehr oder weniger stark. Das Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge ist noch viel ungünstiger.

Von den Erdalkalistanniten existieren 3 Typen: Trihydroxo-stannit-dihydrat, wasserfreies Trihydroxo-stannit und Oxohydroxo-stannit. Maßgeblich dafür, welche Verbindung sich bildet, ist die Temperatur, bei der die Fällung selbst erfolgt. Hinsichtlich der Temperaturgrenzen besteht ein gewisser Unterschied zwischen dem Sr- und Ba-Salz (vergl. dazu S. 10). Man erhält das Oxohydroxosalz des Bariums bei einer Fällungstemperatur über 70°, bei 30 40° das wasserfreie Trihydroxostannit, bei 0° dessen Dihydrat. Auffallend ist jedoch, daß die gefällten weißen Hydroxostannite von Ba beim nachträglichen Erwärmen unter der Lauge auf 70-80° exakt erhalten bleiben, es tritt keine Spur von Gelbfärbung ein. Tatsächlich ist die Trihydroxo-Verbindung bei 70 80° instabil. Die Umwandlungsgeschwindigkeit unter der Lauge ist offenbar außerordentlich gering, d. h. praktisch gleich O. Anders liegen die Verhältnisse bei den trockenen weißen Hydroxostanniten. Diese gehen bei mäßigem Erhitzen im Reagensrohr in die gelbe Oxohydroxo-Verbindung über, die bei dieser Darstellungsmethode noch leuchtender gelb erhalten wird, als bei der Fällung aus der heißen Natriumstannitlösung (vergl. dazu S. 16). Dagegen wandelt sich das weiße Dihydrat des Strontiumtrihydroxostannits auch beim Erwärmen unter der Lösung und zwar schon bei 50 60°

in das gelbe Stannit um. Beim trockenen Erhitzen bekommt man als Umwandlungsprodukt ein leuchtend orangegelbes Pulver.

Konstitution der Stannite.

Die Richtigkeit der bisher ohne Beweis eingeführten Formulierung der dargestellten Stannite als Hydroxo- bzw. Oxohydroxosalze kann durch den Verlauf der stufenweisen Entwässerung erwiesen werden. Für diese Versuche scheidet das Natriumstannit wegen seiner Zersetzlichkeit aus. Dagegen ist das Bariumstannit dafür sehr geeignet. Der Verlauf der Entwässerung muß eine Entscheidung bringen zwischen der klassischen Formulierung

$$Sn\begin{matrix} O\,Ba \\ \diagup\!\!\diagdown \\ OH \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \\ 2 \\ \\ \end{matrix} \cdot 1\,H_2O \text{ (I)}$$

und der komplex-chemischen

$$[Sn(OH)_3]\,\frac{Ba}{2} \text{ (II)}$$

für die analytisch ermittelte Zusammensetzung $2\,SnO \cdot BaO \cdot 3\,H_2O$. Bei Formel I müssen auf 1 Sn 1,5 Mol H_2O leicht abspaltbar sein, da es sich lediglich um die Entwässerung eines Hydrates und die schon bei mäßig erhöhter Temperatur vollständige Ueberführung von $Sn(OH)_2$ nach SnO handelt. Formel II setzt sich aus den Komponenten $Sn(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ zusammen, von denen die erste 1 Mol H_2O sehr leicht abgibt (Bildung von SnO), während die Ueberführung von $Ba(OH)_2$ in BaO Temperaturen über 400° erfordert.

Die Durchführung der Versuche erfolgte nach der von R. Scholder und H. Weber (l. c.) angegebenen Methode im N_2-Strom, der zuvor zur Befreiung von Sauerstoff über glühendes Kupfer geführt wurde.

Entwässerung von Barium-trihydroxo-stannit

$$[Sn(OH)_3]\,\frac{Ba}{2}$$

Erster Versuch: Einwage = 1,3458 g (Aus der Analyse errechnet sich Sn : Ba : H_2O : Na = 1 : 0,52 : 1,61 : 0,11).

Tabelle 7.

Temperatur	Zeit (Stunden)	mg H_2O	abgegeben Mol H_2O (Summe)
90	2	45,2	0,46
100	1	47,4	0,49
115	2	75,4	0,78
135	2	89,8	0,92
150	1	90,8	0,93
180	2	95,0	0,98
180	12	97,4	1,00
220	1	111,6	1,15
220	1	118,6	1,22
260	1	129,4	1,33
260	1	130,6	1,35
300	1	134,0	1,38
300	1	135,4	1,39
400	1	155,0	1,59
400	1	157,4	1,62
400	1	157,4	1,62

Zweiter Versuch: Einwage = 0,9238 g von Präparat Nr. 14 (Sn : Ba : H_2O : Na = 1 : 0,50 : 1,56 ; 0,10).

Tabelle 8.

Temperatur	Zeit (Stunden)	mg H_2O	abgegeben Mol H_2O (Summe)
92	2	20,6	0,29
92	3	24,6	0,36
100	3	34,6	0,50
100	1	35,2	0,51
110	1	35,8	0,51
130	3	61,4	0,89
130	3	63,0	0,92
150	2	66,6	0,97
150	1	67,4	0,98
180	1	67,8	0,99
210	3	76,4	1,11
250	3	82,4	1,20
310	14	102,6	1,49
355	2	110,2	1,60
355	1	111,2	1,62
410	1	112,2	1,63

Dritter Versuch: Einwage = 2,2368 g von Präparat Nr. 13, das zuvor über Schwefelsäure scharf getrocknet wurde und nunmehr auf 1 Sn statt 1,63 nur noch 1,58 Mol H_2O enthielt. Es ist also Sn : Ba : H_2O : Na = 1 : 0,51 : 1,58 : 0,08.

Tabelle 9.

Temperatur	Zeit (Stunden)	mg H_2O	abgegeben Mol H_2O (Summe)
90	2	63,8	0,38
92	1	72,4	0,43
92	2	83,0	0,50
92	1	85,0	0,51
92	1	86,0	0,51
101	1	86,8	0,52
110	1	91,6	0,55
120	1	103,2	0,62
1130	3	119,6	0,71

Versuch wurde hier abgebrochen.

Zusammengefaßt ergeben die Versuche ein klares Bild über den Verlauf der Entwässerung und die dabei auftretenden Stufen. Man erreicht Gewichtskonstanz bei 100° nach Abgaben von $^1/_2$ Mol H_2O auf 1 Sn. Versuch III ergibt diesen Haltepunkt besonders scharf. Die Abgabe von $^1/_2$ Mol H_2O ist schon bei 92° vollständig. Bei 110° beginnt langsam erneute Wasserabgabe. Zwischen 110 und 180° geht wiederum $^1/_2$ Mol H_2O über, dieser zweite Haltepunkt ist besonders scharf bei Versuch I, bei dem trotz 12-stündigen Erhitzens auf 180° auf 1 Sn genau 1 Mol H_2O abgegeben wurde. Versuche II zeigt, daß man auch schon bei 150° diese Grenze der Abgabe von insgesamt 1 Mol H_2O erreichen kann. Zwischen 210 und 400° geht der Rest des noch vorhandenen Wassers über, nämlich 0,6 Mol. Es sind also 3 Stufen da. Entsprechend der Abgabe von je $^1/_2$ Mol H_2O. Ein solcher Entwässerungsverlauf ist durch die Formulierung $Sn\begin{matrix} O\frac{Ba}{2} \\ OH \end{matrix} . 1\,H_2O$ nicht zu erklären. Dagegen bestätigt der Entwässerungsverlauf die Richtigkeit der Formulierung $[Sn(OH)_3]\frac{Ba}{2}$, da umgekehrt nur an Hand dieser Konstitutionsformel die Entwässerungsstufen eine völlig befriedigende Deutung erfahren.

Zwischen 90 und 100° geht das Trihydroxosalz in die gelbe Oxohydroxo-Verbindung über unter Abgabe von $^1/_2$ Mol H_2O auf 1 Sn

$$[Sn(OH)_3]_2\,Ba = \left[\begin{matrix} HO & & OH \\ & Sn-O-Sn & \\ HO & & OH \end{matrix}\right] Ba + H_2O$$

weiß gelb

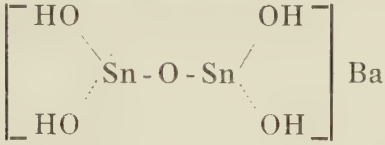
Diese Gelbfärbung wurde tatsächlich beobachtet. Zwischen 110 und 150° bzw. 180° zersetzt sich die gelbe Verbindung in Sn O und $Ba(OH)_2$ unter Abgabe von $^1/_2$ Mol H_2O auf 1 Sn

$$\left[\begin{matrix} HO & & OH \\ & Sn-O-Sn & \\ HO & & OH \end{matrix}\right] Ba = 2\,Sn\,O + Ba(OH)_2 + H_2O.$$

Man könnte nun erwarten, daß weitere Wasserabgabe erst über 400° erfolgt, da nach R. Scholder und H. Weber (l. c.) bei den gewählten Versuchsbedingungen $Ba(OH)_2$ allein erst bei Temperaturen über 400° sehr langsam entwässert wird. Demgegenüber ist bei Versuch I und II die restliche

Wasserabgabe schon bei 300 bzw. 350° sehr weit fortgeschritten. Es muß also eine Reaktion stattfinden zwischen SnO und $Ba(OH)_2$, sehr wahrscheinlich die Bildung des von S. Tamarun und H. Sakurai (l. c.) thermisch dargestellten SnO_2Ba, das man in diesem Zusammenhang als Oxostannit bezeichnen kann. Eine Bestätigung dieser Auffassung liefert die nachfolgend beschriebene Entwässerung des Barium-oxo-hydroxo-stannits.

Entwässerung von Barium-oxo-hydroxo-stannit.



Erster Versuch: Einwage = 2,1968 g von Präparat 15. Sn : Ba : H_2O : Na = 1 : 0,51 : 1,09 ; 0,09.

Tabelle 10.

Temperatur	Zeit (Stunden)	mg H_2O	abgegeben Mol H_2O (Summe)
130	2	83,0	0,50
130	1	83,8	0,50
170	1	86,8	0,52
200	1	90,8	0,55
200	1	93,4	0,56
240	2	108,4	0,65
240	1	109,4	0,66
280	1	111,8	0,67
280	1	112,6	0,68
320	1	115,4	0,69
320	1	117,2	0,70
400	1	167,4	1,00
400	1	168,2	1,01

Zweiter Versuch: Einwage = 1,4780 g von Präparat 17. Sn : Ba : H_2O : Na = 1 : 0,50 : 1,13 ; 0,13.

Tabelle 11.

Temperatur	Zeit (Stunden)	mg H_2O	abgegeben Mol H_2O (Summe)
92	1	8,6	0,08
110	1	51,2	0,46
110	1	55,2	0,50
110	1	55,8	0,50
150	1	58,8	0,53
200	1	59,2	0,53
250	1	74,6	0,67
300	1	76,0	0,69
370	1	106,0	0,96
370	1	106,8	0,96
410	1	109,8	0,99
410	1	111,2	1,00
Mit $K_2Cr_2O_7$ bei 600°		116,2	1,02

Dritter Versuch: Einwage = 1,4524 g von Präparat 18. Sn : Ba : H_2O : H_2O = 1 : 0,49 : 1,07 ; 0,09.

Tabelle 12.

Temperatur	Zeit (Stunden)	mg H_2O	abgegeben Mol H_2O (Summe)
1100	3	51,6	0,46
100	1	55,6	0,50
120	1	60,4	0,54
120	1	61,0	0,55
150	1	61,4	0,55
200	1	63,0	0,57
250	1	77,0	0,69
300	1	81,6	0,73
350	1	87,2	0,78
350	1	88,8	0,80
400	1	115,8	1,04
400	1	118,0	1,06
400	1	119,0	1,07

Das gelbe Barium-oxo-hydroxo-stannit zeigt nach Abgabe von $^1/_2$ Mol H_2O einem scharfen Haltepunkt. Die Abgabe erfolgt (Versuch III) offenbar fast vollständig schon bei 100° und wurde bei Versuch II bei 110° und bei Versuch I bei 130° durchgeführt. Bis mindestens 180° tritt keine weitere Wasserabgabe ein. Von 200° ab entweicht das Wasser langsam und man muß die Temperatur immer wieder steigern, bis schließlich bei 400° sämtliches Wasser abgegeben ist. In Analogie zu der Entwässerung des Trihydroxostannits entspricht die Abgabe des ersten halben Mol H_2O auf 1 Sn dem Zerfall der Verbindung in ein Gemenge von Sn O und $Ba(OH)_2$. Zwischen 200 und 400° reagieren wiederum diese beiden Komponenten miteinander unter Bildung von SnO_3Ba. Aus den Entwässerungsversuchen von $[Sn(OH)_3]_2Ba$ geht hervor, daß das Erhitzen dieser Verbindung im indifferenten Gasstrom auf 90–100° gewissermaßen als indirekte Darstellungsmethode gelten kann. Von hier ab müßte also die Entwässerung für das auf trockenem Wege und das aus wässriger Lösung dargestellte Oxo-hydroxo-stannit gleich laufen. Die Bedingung ist prinzipiell erfüllt: Erst Abgabe von $^1/_2$ Mol H_2O, dann ein Temperaturinterwall ohne Wasserabgabe, schließlich von 200–400° die allmähliche Bildung von SnO_3Ba. Es zeigen sich jedoch Unterschiede gradueller Art: Das direkt durch Fällung dargestellte Stannit verliert schon bei 100 bis höchstens 110° sehr scharf $^1/_2$ Mol H_2O unter Bildung von Sn O und $Ba(OH)_2$, bei dem aus $[Sn(OH)_3]_2Ba$ hergestellten gelben Stannit ist für dieselbe Reaktion eine allmähliche Steigerung der Temperatur von 100 auf mindestens 150° notwendig. Das besagt, daß das aus wässriger Lösung gefällte Stannit leichter zersetzbar ist als das thermische. Damit stimmt die frühere Beob-

achtung überein, daß diese Verbindungen (besonders die entsprechende Sr-Verbindung) schon über Schwefelsäure etwas H_2O abgeben (vergl. S. 16). Sehr deutlich besonders bei Versuch II tritt noch bei 250° eine Stufe auf, nach Abgabe von insgesamt $^2{}_3$ Mol H_2O auf 1 Sn. Entsprechend der Rückstandszusammensetzung:

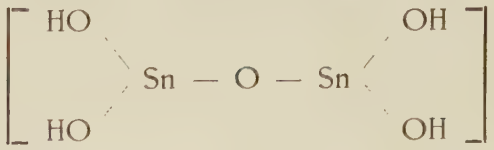
Sn : Ba : H_2O = 1 : 0,50 : 0,35 (6 SnO . 3 BaO . 2 H_2O).

Das würde besagen, daß beim Uebergang des Oxohydroxostannits in das Oxostannit zwischendurch eine kompliziert gebaute Oxohydroxo-Verbindung mit wenig Hydroxogruppen entsteht. Diese Stufe findet sich weniger scharf auch bei der Entwässerung der reinen Hydroxoverbindung. Der Verlauf der Entwässerung von $[Sn(OH)_3]\frac{Ba}{2}$, bei der in 3 Stufen je $^1/_2$ Mol H_2O abgegeben werden, ist für die Hydroxosalzformulierung beweisend, da bei der klassischen Formulierung $Sn\langle{}^{O\,\frac{Ba}{2}}_{OH}$. H_2O ein Mol H_2O auf einmal abgegeben werden und die gesamte Entwässerung bei 150—180° vollständig sein müßte, denn bei einer solchen Temperatur wird Hydratwasser, von Ausnahmen abgesehen, stets entfernt und auch $Sn(OH)_2$ ist dabei längst nicht mehr stabil. Da das Natriumstannit seiner Zusammensetzung nach dem Ba-Salz völlig entspricht und aus dessen Lösung durch doppelte Umsetzung gewonnen wird, muß auch diesem zwangsläufig die Konstitutionsformel $[Sn(OH)_3]Na$ zukommen. Es ist noch die Konstitution der gelben Erdalkalistannite von der stöchiometrischen Zusammensetzung 2 Sn O . Ba O . 2 H_2O zu erörtern. Die nachfolgende Gegenüberstellung der verschiedenen möglichen Formulierungen zeigt, daß nur die komplexchemische eine befriedigende Erklärung der Farbvertiefung nach gelb gibt.

weiß	gelb
2 Sn O . Ba O . 3 H_2O	2 Sn O . Ba O . 2 H_2O
I. $\left(Sn\langle{}^{OH}_{O}\right)_2$ Ba . 2 H_2O	$\left(Sn\langle{}^{OH}_{O}\right)_2$ Ba . 1 H_2O
II. $O\langle{}^{Sn-O}_{Sn-O}$ Ba . 3 H_2O	$O\langle{}^{Sn-O}_{Sn-O}$ Ba . 2 H_2O

weiß gelb

$2\,SnO\,.\,BaO\,.\,3\,H_2O$ $2\,SnO\,.\,BaO\,.\,2\,H_2O$

III. $[Sn(OH)_3]_2\,Ba$ 

Man kann die Ba-Salze entweder als saure Salze der Zinn(2)säure (Formel I) formulieren, oder als neutrale Salze einer kondensierten Zinn(2)säure (Formel II). In beiden Fällen unterscheidet sich das weiße Salz vom gelben nur durch ein Mehr von einem Mol Kristallwasser. Das zwei verschiedene Hydrate desselben Salzes solche Farbunterschiede zeigen, scheint ausgeschlossen. Man könnte auch für das weiße Salz Formel I annehmen für das gelbe Salz die Formulierung II. Ein solcher Uebergang erscheint gezwungen; er ist durch nichts gefordert. Sämtliche Formulierungen unter I und II stehen mit den Ergebnissen der Entwässerungsversuche im schärfsten Widerspruch. Dagegen fordert die komplex-chemische Formulierung III den tatsächlich gefundenen Verlauf der Entwässerung und formuliert beide nach dem selben Prinzip. Sie erklärt gleichzeitig die Farbtiefung durch konstitutionelle Aenderung im Komplex (Auftreten der Sauerstoffbrücke - Sn - O - Sn -) und damit Uebergang des einkernigen Hydroxosalzes in eine zweikernige Oxohydroxo-Verbindung. Es sei noch vermerkt, daß in der Literatur die Farbe von SnO je nach der Darstellung sehr verschieden angegeben wird (schiefergrau, schwarz, mennigrot, rot, olivgrün).

Halogeno-hydroxo-stannite.

Bei der Darstellung der Natriumstannitlösung aus der das kristallisierte Natriumstannit gewonnen wird (siehe S. 5), wird von erheblichen Mengen Kochsalz abfiltriert. Die Menge ausgeschiedenen Kochsalzes wurde in einem Versuch möglichst quantitativ erfaßt. Dabei ergab sich unter der Annahme, daß die Umsetzung von $SnCl_2$ mit NaOH zu $Sn(OH)_2$ NaCl quantitativ verläuft, daß statt der theoretisch zu erwartenden 16,4 g nur 38,0 g NaCl abgeschieden wurden. Es blieben also 8—9 g NaCl in einer Lauge aus 148 ccm H_2O und 133 g NaOH bei 0° in Lösung. Gibt man nun dieselben Mengen NaOH, NaCl und H_2O heiß zusammen und kühlt dann auf 0° ab, so scheidet sich etwa 5 g NaCl wieder aus. Entsprechend der starken Löslichkeitsverringerung für NaCl in konzentrierter Natronlauge. Dieses unterschiedliche Verhalten

kann durch die Annahme erklärt werden, daß ein Teil des Chlors nicht ionogen an Sn gebunden ist. Demnach wäre in der Natriumstannitlösung neben dem reinen Hydroxosalz $Sn(OH)_3]Na$ auch noch Chloro-hydroxo-stannit vorhanden (etwa $\left[\overline{Sn{<}\begin{matrix}Cl\\(OH)_2\end{matrix}}\right]Na$). Diese Annahme wird durch die nachfolgende Untersuchung über Plumbite (Isolierung von Halogeno-hydroxo-plumbiten stark gestützt. Außerdem wurden solche Mischtypen von R. Scholder und H. Weber (l. c.) beim Zink und von R. Scholder und L. Strelin (noch nicht veröffentlichte Untersuchung) beim Kupfer rein dargestellt. Bei den reinen Halogenosalzen der Schwermetalle sind vielfach die Jodoverbindungen beständiger als die Chlorosalze. Da offenbar das Jod besonders leicht in nicht ionogene Bindung geht. Es wurde versucht auch vom zweiwertigen Zinn Jodohydroxosalze zu bekommen, da offenbar die Darstellung von Chloro-hydroxo-stannit nicht möglich ist, denn aus der von NaCl abfiltrierten, also an Cl-Ionen gesättigten Lösung, kristallisiert reines Hydroxostannit, in dem bei der qualitativen Prüfung nur Spuren von Cl nachgewiesen werden konnten, bedingt durch die anhaftende chlorhaltige Mutterlauge. Es kommt noch hinzu, daß man in konzentrierter Natronlauge sehr erhebliche Mengen NaJ auflösen kann (viel mehr als NaCl), sodaß auch auf Grund der Massenwirkung – OH und Halogenionen konkurieren um die Bindung an das metallische Zentralatom – die Aussichten für die Darstellung eines Halogenohydroxosalzes günstiger liegen. Schon Vorversuche ergaben, daß jodhaltige Stannite darstellbar sind. Bei der eingehenden Untersuchung wurden recht komplizierte Verhältnisse angetroffen.

Natrium-jodo-tetrahydroxo-aquo-stannit.

Zur Darstellung der Jodo-hydroxo-stannite wurde zunächst eine Natriumstannitlösung hergestellt, wie sie für die Darstellung der Erdalkalistannite verwendet wurde (vgl. S. 8). Sie unterscheidet sich von der zur Darstellung von $Sn(OH)_3]Na$ verwendeten dadurch, daß am Schluß statt 70 nur 40 g NaOH nachgetragen wurden. Zu dieser Lösung wurden dann noch wechselnde Mengen von NaJ und NaOH fest zugegeben und durch Erwärmen im Wasserbad in Lösung gebracht. Fiel beim Abkühlen noch einmal NaCl aus, so wurde dieses abfiltriert. Die nachfolgende Jodo-hydroxo-Kristallisation war dann rein. Sie erfolgte meist bei 0^0.

Tabelle 13.

Nr.	g NaJ	g NaOH	% Sn	% J	% Na	Sn : J : Na
25	70	—	(Natriumjodid)			
26	60	10	25,67	36,35	18,30	1 : 1,33 : 3,68
27	50	10	27,93	34,60	17,21	1 : 1,16 : 3,18

Bei Versuch 25—27 wurden in 43 ccm Stannitlösung die angegebenen Mengen NaJ und NaOH gelöst. Die auf 0° gekühlte Lösung wurde von dem sich sofort abscheidenden NaCl abfiltriert. Das Filtrat lieferte weiße Kristalle (dicke, sechseckige Platten). Die Wasserbestimmung ergab 13,21 Prozent entsprechend 3,12 Mol. Die Kristalle wurden auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet. Bemerkenswert ist, daß diese jodhaltigen Stannite beim Trocknen rein weiß bleiben und auch im Laufe von Tagen kaum Zersetzung erleiden, sehr im Gegensatz zum reinen Hydroxostannit. Sie sind an der Luft zerfließlich. Aus der Analyse ergibt sich die Formel $\left[\begin{matrix} J \\ Sn(OH)_4 \\ H_2O \end{matrix}\right] Na_3$. Das eine Molekül Wasser ist in den Komplex geschrieben, weil die Koordinationszahl 6 mehr Wahrscheinlichkeit hat als 5. Die Verbindung verliert jedoch über Schwefelsäure Wasser. Verbindungen mit Sn : J = 1 : 1 erhält man nur, wenn soviel NaJ zugesetzt ist, daß die Lösung damit fast gesättigt ist. Man stellt die Verbindung nach Nr. 27 dar, da bei Nr. 26 zuviel NaJ anhaftet.

Tabelle 14.

Nr.	NaJ	NaOH	Temp.	%Sn	%J	%Na	$\%H_2O$	Sn : J : Na : H_2O
28	45	10	0	29,58	33,15	16,72	14,79	1 : 1,05 : 2,92 : 3,30
29	50	10	—10	29,39	30,15	16,38	15,56	1 : 0,96 : 2,81 : 3,50
30	43	10	0	30,57	30,45	15,51	14,21	1 : 0,93 : 2,62 : 3,06
31	43	10	—10	30,55	28,96	16,04	16,88	1 : 0,89 : 2,71 : 3,64
32	50	10	0	31,70	29,37	15,15	14,62	1 : 0,87 : 2,47 : 3,06
33	40	10	0	37,22	32,46	14,66	17,16	1 : 0,82 : 2,03 : 3,04
34	40	10	0	38,91	29,15	13,80		1 : 0,70 : 1,83
35	30	10	— 5	39,62	27,51	13,39	15,39	1 : 0,65 : 1,24 : 2,56
36	42,5	10	12	40,60	26,06	12,85		1 : 0,61 : 1,63
37	50	10	15	39,71	23,33	12,70	17,47	1 : 0,54 : 1,68 : 2,90
38	7,5	18	0	47,59	17,18	13,10		1 : 0,34 : 1,42
39	15	20	0	49,03	14,90	13,21		1 : 0,28 : 1,39
40	15	15	0	48,67	13,84	13,00	—	1 : 0,26 : 1,38
41	15	8,5	0	49,66	12,21	12,11	16,24	1 : 0,23 : 1,26 : 2,16
42	10	8,5	0	49,91	11,44	12,81	16,11	1 : 0,21 : 1,26 : 2 13
43	10	9,0	0	49,79	8,98	12,80	17,06	1 : 0,13 : 1,32 : 2,26
44	43	10	10	48,98	14,27	11,18	18,56	1 : 0,27 : 1,18 : 2,50

In Tabelle 14 sind eine Reihe von Versuchen zusammengefaßt, bei denen wiederum zu 43 ccm der üblichen Stannitlösung wechselnde Mengen NaJ und NaOH zugegeben wurden. Die Kristallisation erfolgte bei ver-

schiedenen Temperaturen. Es muß betont werden, daß sämtliche aufgeführten Kristallisationen ein völlig einheitliches Kristallbild zeigten und zwar kristallisierten Nr. 28–32 in Form von sechseckigen, schraffierten Platten; sie sind nicht zu unterscheiden von dem Kristallbild der Verbindung $\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_4}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_3}$. Nr. 33–43 kristallisiert in langen, einheitlichen, sehr gleichförmigen Nadeln, sehr ähnlich dem reinen Natriumstannit. Nr. 44 zeigte beiderseits zugespitzte Säulen. Es erscheint zunächst schwierig zu Formeln für diese Kristallisationen zu gelangen, zumal in den Verhältniszahlen von Jod und Natrium stets anhaftendes NaJ bzw. NaOH enthalten ist und infolgedessen stets auch das Wasser zu hoch gefunden wird. Man erkennt an den Verhältniszahlen einerseits und der Einheitlichkeit der Kristallisationen andererseits, daß es sich hier um Mischkristalle handeln muß und zwar gelangt man völlig ungezwungen zu einer klaren reihenmäßigen Entwicklung, an deren Enden die Verbindungen $\mathrm{Sn(OH)_3Na}$, verdoppelt $\mathrm{Sn_2(OH)_6Na_2}$ und $\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_4}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_3}$ stehen. Von $\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_4}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_3}$ lassen sich durch koordinativen Ersatz von OH durch $\mathrm{H_2O}$ die Verbindungen

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_3}\\ \mathrm{(H_2O)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_2} \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_2}\\ \mathrm{(H_2O)_3}\end{matrix}\right]\mathrm{Na}$$

ableiten. Die erste Gruppe von Tabelle 14 (28–32) umfaßt Mischkristalle mit den Komponenten $\mathrm{Sn(OH)_3Na}$ und $\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_4}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_3}$. So läßt sich z. B. Nr. 29 formulieren als $0{,}20\ \mathrm{Sn(OH)_3Na} + 0{,}80\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_4}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_3}$ (+ anhaftend 0,16 NaJ + 0,05 NaOH). Die nadeligen Kristallisationen 33–43 sind Mischkristalle aus $\mathrm{Sn(OH)_3Na} + \left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_3}\\ \mathrm{(H_2O)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_2}$ z. B. Nr. 37 $0{,}55\ \mathrm{Sn(OH)_3Na} + 0{,}45\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_3}\\ \mathrm{(H_2O)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_2}$ (+ 0,09 NaJ + 0,14 NaOH anhaftend) oder Nr. 43 als $0{,}9\ \mathrm{[Sn(OH)_3]Na} + 0{,}1\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_3}\\ \mathrm{(H_2O)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_2}$ (+ 0,03 NaJ + 0,18 NaOH anhaftend). Die Mischkristallisationen von

Nr. 44 endlich enthält die Komponente $\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_2}\\ \mathrm{(H_2O)_3}\end{matrix}\right]$ Na und läßt sich formulieren als 0,8 $[\mathrm{Sn(OH)_3}]$Na + 0,2 $\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_2}\\ \mathrm{(H_2O)_3}\end{matrix}\right]$ Na (+ 0,07 NaJ + 0,11 NaOH). Die Zusammensetzung der sich abscheidenden Kristallisationen ist abhängig von der Menge des zugesetzten Natriumjodids und von der Temperatur.

Die NaOH-Konzentration wurde nur mäßig geändert. Bei gleicher Temperatur steigt mit der Natriumjodidmenge auch die Jodverhältniszahl der Kristallisation. Bei gleichen Natriumjodidmengen fällt mit steigender Temperatur die Jodverhältniszahl. Dabei ist es offenbar so, daß Mischkristalle der Gruppe I (28—32) nur beständig sind, wenn die Jodverhältniszahl mindestens 0,8 beträgt. Bei geringerer Jodidmenge oder hoher Jodidmenge aber gleichzeitig hoher Temperatur tritt als Mischkomponente die Verbindung $\left[\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Sn(OH)_3}\\ \mathrm{(H_2O)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_2}$ auf, deren Anteil an der Mischkristallisation zwischen 0,1 und 0,7 Mal auf 1 Sn gefunden wurde. Bemerkenswert ist die bei Nr. 37 gemachte Beobachtung, daß zuerst bei 10° Nadeln auskristallisierten, die sich beim Schütteln in wenigen Minuten vollständig in die Platten der Gruppe 28 -32 umwandelten. Daraufhin wurde die ganze Kristallisation in der Mutterlauge durch Erwärmen wieder vollständig aufgelöst. Die nunmehr bei 15° erfolgte Kristallisation bestand aus Nadeln, die sich bei dieser Temperatur nicht mehr umwandelten (Nadeln als Nr. 37 analysiert). Der Versuch lieferte erst Nadeln, die beim Umrühren innerhalb weniger Minuten in Blättchen übergingen. Diese Beispiele zeigen, daß die Existenzbedingungen der beiden Hauptgruppen (28 32) und (33--43) sehr nahe beisammen liegen. Es ist daher sehr wohl möglich, daß man bei gleichen Versuchsbedingungen ganz verschiedene Kristallisationen bekommt, von denen aber stets eine unstabil sein muß. Auf diese Weise erklärt sich auch, daß bei Nr. 36 u. 44 bei gleichen Versuchsbedingungen ein so verschiedenes Ergebnis erhalten wurde. Kristallisation Nr. 44 kam sehr stark verzögert. Bezüglich des Wassergehaltes ist noch zu sagen, daß es mehrfach zu niedrig gegenüber der Theorie gefunden wurde, aber nur dann, wenn die Trocknung auf Ton über Schwefelsäure erfolgte, da hierbei zumindestens ein Teil des koordinativ gebundenen Wassers abgegeben wird.

Gegenüber dem Trihydroxo-natriumstannit zeichnen sich diese jodhaltigen Mischkristallisationen durch wesent-

lich erhöhte Beständigkeit aus, die mit sinkender Jodzahl abnimmt. Soweit Verfärbung eintritt, wird sie durch Licht etwas beschleunigt. In einem Versuch wurde geprüft, ob die Möglichkeit besteht, statt Jod Brom einzuführen. 43 ccm Stannitlösung wurden mit 40 g Na Br und 10 g NaOH auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen auf 0° schied sich ein großer Teil des Na Br wieder ab. Aus dem klaren Filtrat schieden sich einheitliche weiße Nadeln ab. Die Analyse ergab Sn : Br : Na : H_2O = 1 : 0,23 : 1,49 : 2,36. Der Versuch beweist, daß es möglich ist, Bromohydroxo-Mischkristallisationen zu erhalten, jedoch nur von der Gruppe 33—43 von Tabelle 14, da die Bromionen-Konzentration der Stannitlösung infolge der geringeren Löslichkeit von Na Br stets unter der mit Na J erreichbaren Konzentration bleibt. Die angeführte Kristallisation entspricht in ihrer Zusammensetzung ungefähr dem Versuch 40 von Tabelle 14. Offenbar ist auch die nichtionogene Haftfestigkeit des Broms geringer als die des Jods. Aus dieser Reihenentwicklung kann man schließen, daß die Darstellung von Chlorohydroxostanniten nicht mehr gelingt.

Erdalkali-jodo-hydroxostannite.

Man kann die jodhaltigen Natriumstannitlösungen ebenso wie die reinen Hydroxostannitlösungen mit Bariumbzw. Strontiumhydroxydlösungen fällen und erhält auf auf diese Weise Erdalkali-jodo-hydroxostannite.

Tabelle 15.

Nr.	g NaJ	g NaOH	% Sn	% Ba(Sr)	% J	% H_2O	% Na	Sn : Ba(Sr) : J : H_2O : Na
45	45	10	32,67	29,16	18,92	10,42	0,80	1 : 0,77 : 0,54 : 2,10 : 0,12
46	40	10	32,98	28,06	18,80	11,83	1,70	1 : 0,74 : 0,53 : 2,36 : 0,20
47	20	0	33,90	28,40	18,07	10,44	1,35	1 : 0,73 : 0,50 : 2,03 : 0,20
48	30	0	38,10	21,12	21,83	9,55	1,10	1 : 0,75 : 0,53 : 1,62 : 0,15
49	20	0	38,20	21,16	21,50	10,53	1,31	1 : 0,75 : 0,52 : 1,81 : 0,17

43 ccm Stannitlösung wurden mit den angegebenen Mengen Na J und NaOH versetzt und die 80 90° heiße Lösung mit 5 g Baryt in 15 ccm H_2O bzw. mit 5 g $Sr(OH)_2$. $8H_2O$ in 40 ccm H_2O heiß gefällt. Der weiße kristalline Niederschlag besteht aus sechseckigen dicken Platten. Betrachtet man zunächst die Ba-Fällungen (Nr. 45—47), so ergibt sich aus der Analyse für das Ba-Salz zwangsläufig die Formulierung

$$\left[\begin{matrix} & (OH)_3 \\ Sn & \\ & H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} Ba \\ 2 \end{matrix} + \left[\begin{matrix} & J \\ Sn & \\ & (OH)_3 \end{matrix}\right] Ba$$

für die auf Ton im leeren Exsikkator getrockneten Verbindung. Die Fällung erfolgt bei derselben Temperatur,

bei der aus der jodfreien Stannitlösung das gelbe Oxohydroxo-stannit ausfällt. Unabhängig von der NaJ-Menge fällt stets dieselbe Verbindung aus. Es liegt also keine Mischkristallbildung vor, sondern eine einheitliche Verbindung, deren eine Komponente identisch ist mit dem Dihydrat des Bariumtrihydroxostannits, bei dem man auf Grund dieser Analogie versucht sein könnte, ebenso die Formulierung mit einem Trihydroxo-aquo-Anion einzusetzen.

Die Strontium-Verbindung Nr. 48 und 49 wird genau wie die Ba-Verbindung hergestellt und entspricht völlig der Barium-Verbindung. Die beiden Fällungen wurden jedoch über Schwefelsäure getrocknet und verloren dabei das eine Mol Wasser (aus 1 Sn gerechnet 0,5 Mol H_2O), das zu der jodfreien Komponente gehört. In Uebereinstimmung damit ist, daß auch die Verbindungen $[Sr(OH)_3]_2Ba \cdot 2H_2O$; - $Sr \cdot 2H_2O$ über Schwefelsäure 2 Mol Wasser verlieren. Beide Verbindungen färben sich beim vorsichtigen Erhitzen gelb.

Die Darstellung der Jodohydroxostannite ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formulierung der reinen Stannite als Hydroxosalze. Das Zinn hat in den einzelnen Verbindungen die Koordinationszahl 3 z. B. in $[Sn(OH)_3]Na$ oder 4 z. B. in der Teilkomponente $\left[\begin{matrix}J\\Sn(OH)_3\end{matrix}\right]Ba$ oder schließlich 6 in der Verbindung $\left[\begin{matrix}J\\Sn(OH)_4\\H_2O\end{matrix}\right]Na_3$.

II. Ueber Plumbite.

Angaben der Literatur.

In den alkalischen Lösungen von Bleioxyd in Natronlauge ist nach E. Berl. und G. Austerweil (Z. f. elektr. Chem. 13 (1907), 167) bis zur Normalität 1 der Lauge das monobasische Salz $NaHPbO_2$ enthalten. In konzentrierten Lösungen, teilweise auch als Dinatriumplumbit Na_2PbO_2. H. Cumming (Trans. Faraday Soc. 2 (1907), 210) schließt aus Potentialmessungen, daß in verdünnter Lauge Mononatriumplumbit vorliegt. Die Dissoziationskonstante des Bleihydroxyds als Säure wird zu $1.1 \cdot 10^{-12}$ berechnet; $Pb(OH)_2$ ist also eine sehr schwache einbasische Säure (schwächer als Phenol). A. Hantzsch (Z. f. anorg. Chem. 30 (1902), 289) schließt aus physikalisch-chemischen Messungen ebenfalls, daß $Pb(OH)_2$ als einbasische Säure fungiert, der er die Konstitution einer Bleiameisensäure $O=Pb\begin{matrix}ONa\\H\end{matrix}$ gibt. Ueber die Darstellung eines festen kristallisierten Natriumplumbits berichtet als erster E. Müller (Z. f. phys. Chem. 114 (1925), 129) in seiner sehr umfassenden Untersuchung über das System $Pb(OH)_2$. PbO, Plumbit und Natronlauge. Er erhielt dieses Plumbit indem er 23fach normale Natronlauge mit überschüssigen PbO unter häufigem Umschütteln im Wasserbad erhitzt. Aus der dekantierten und auf 0° gekühlten Lösung scheidet sich weißes Plumbit aus. E. Müller läßt es unentschieden, ob es sich dabei um die Verbindung Na_2PbO_2 oder $NaHPbO_2$ handelt.

Natrium-halogeno-hydroxo-plumbite.

Allgemeines. Bei der Darstellung des kristallisierten Natriumplumbits ergaben sich dadurch ganz außerordentliche Schwierigkeiten, daß aus den heißen gesättigten Lösungen von PbO in konzentrierter Lauge nicht das weiße Plumbit, sondern rotes PbO sich abschied. Auch die Nacharbeitung der von E. Müller angegebenen Darstellungsmethode lieferte kein Plumbit (siehe darüber S. 34). Dagegen wurde gefunden, daß man aus den Lösungen von Bleioxyd, denen gleichzeitig Blei- oder Alkalihalogenid zugegeben war, weiße kristallisierte Plumbite bekommen kann, die recht stabil sind und nicht so leicht unter Abscheidung von PbO zerfallen. Diese Verbindungen sind halogenhaltig und gehören offenbar zur

Gruppe der gemischten Halogenohydroxosalze. Dabei wirkt offenbar schon eine verhältnismäßig geringe Menge Halogen stabilisierend gegenüber der reinen Hydroxo-Verbindung. Offenbar ist das Blei sehr befähigt Halogen in nicht ionogener Bindung fest zu halten. Dieses Verhalten dürfte auch letzten Endes die Erklärung für den sogenannten Scheele'schen Aetznatronprozeß liefern, bei dem durch Einwirkung von Bleioxyd auf Na Cl in wässriger Lösung NaOH hergestellt wird, etwa nach der Gleichung:

$$2\,NaCl + 4\,PbO + H_2O = 3\,PbO \cdot PbCl_2 + 2\,NaOH.$$

Diese Reaktion wurde neuerdings von E. Berl und G. Austerweil (l. c.) eingehend untersucht. Von den in der Literatur beschriebenen Halogenosalzen des zweiwertigen Bleis, die in Zusammenhang mit den von mir dargestellten Verbindungen besonderes Interesse haben, seien hier einige zusammengestellt.

$$NaPbJ_3,\quad Na_2PbJ_4,\quad Na_2PbBr_4,\quad KPb(CN)_3$$
$$KPbCl_3,\quad K_2PbCl_4,\quad KPbBr_3,\quad K_2PbBr_4$$
$$KPbJ_3,\quad K_2PbJ_4,\quad K_4Pb_3J_{10}\ (\text{gleich } K_2PbJ_4 + 2\,KPbJ_3$$
$$K_3Pb_2J_7\ (\text{gleich } K_2PbJ_4 + KPbJ_3).$$

Vergleiche Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie (7. Aufl.), Band Blei.

Dinatriumplumbite.

$$Pb : Na : Halogen = 1 : 2 : 0{,}5$$
$$[Pb(OH)_4]Na_2 + [Pb(OH)_3]Na$$

Zur Darstellung werden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen NaOH, PbO, $Pb(Hal)_2$ mit 75 ccm H_2O zusammengegeben und am Rückflußkühler mit aufgesetztem Natronkalkrohr bis zur klaren Lösung erhitzt. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung in weißen 6-eckigen Blättchen ab, die sich vielfach aggregieren.

Tabelle 1.

	Ansatz				Analyse			
	gNaOH	gPb(Hal)$_2$			%Pb	%Hal		
Nr.		gPbO		Pb : Hal		%Na		Pb : Na : Hal
1	85	11	4,5	1 : 0,5	60,70	13,72	5,30	1 : 2,04 : 0,51
2	90	11	4,5	1 : 0,5	57,50	14,61	4,98	1 : 2,29 : 0,50
3	75	5	6	1 : 1	58,62	14,72	4,95	1 : 2,26 : 0,49
4	90	7,2	4	1 : 0,5	56,05	13,07	10,88	1 : 2,10 : 0,50
5	90	7,2	4	1 : 0,5	56,25	12,87	10,63	1 : 2,06 : 0,49
6	80	7,2	4	1 : 0,5	55,38	13,26	10,85	1 : 2,16 : 0,51
7	85	7,2	4	1 : 0,5	52,58	13,86	10,59	1 : 2,32 : 0,52
8	90	7,2	4	1 : 0,5	53,75	14,40	10,40	1 : 2,42 : 0,50
9	100	7,2	4	1 : 0,5	53,72	13,88	10,74	1 : 2,33 : 0,52
10	85	7,3	5	1 : 0,5	52,68	11,89	16,36	1 : 2,04 : 0,51
11	90	4,3	5	1 : 0,5	47,97	13,37	14,90	1 : 2,51 : 0,51

Die Analyse der in Tab. 1 zusammengefaßten Natriumhalogenohydroxoplumbite gibt für das Verhältnis Pb : Hal sehr scharf den Wert 2 : 1. Die Na-Verhältniszahl ist auf 1 Pb 2 Na; der über diese Zahl hinausgehende Ueberschuß ist durch das anhaftende NaOH bedingt. Man erhält diese erste Gruppe von Salzen nur aus Laugen, die über 50 % NaOH enthalten. Nur bei Nr. 3 gelang die Darstellung aus 50 %iger Lauge, dabei erfolgte die Kristallisation bei -5°, während sonst die Kristallausscheidung zwischen 20 und 40° erfolgt. Zur Festlegung der Formel muß die Menge des in der Verbindung vorhandenen Gesamtwassers bekannt sein. Die Wasser-Bestimmung ergab folgende Werte:

Nr.	1	4	6
% H_2O	11,15	10,66	12,18
Pb : H_2O	1 : 2,11	1 : 2,10	1 : 2,53
% CO_2	1,94	2,50	2,84
Pb : CO_2	1 : 0,02	1 : 0,02	1 : 0,03

Wir bei sämtlichen Hydroxosalzen der Schwermetalle wird auch hier der Wasserwert zu hoch gefunden. Die nachfolgende, auf Grund der Analysenzahlen allein mögliche Formulierung dieser Gruppe erfordert mindestens 1,75 Mol H_2O auf 1 Pb. Der gefundene Wasserüberschuß ist durch anhaftendes NaOH und anhaftendes Wasser bedingt. Der CO_2-Gehalt ist prozentual verhältnismäßig hoch. Aus der Verhältniszahl ist ersichtlich, daß dieser CO_2-Gehalt für die Aufstellung der Formel ohne Bedeutung ist. In Tab. 1 sind Nr. 1 3 Chloro-, Nr. 4 9 Bromo-, Nr. 10 11 Jodo-hydroxoplumbite. Es sind Doppelverbindungen mit den beiden Komponenten $[Pb(OH)_4]Na_2$ und $Pb\left[\begin{matrix}(OH)_3\\ Hal\end{matrix}\right]Na_2$ im Verhälnis 1 : 1. Es kommt ihnen also die Formel zu:

$$[Pb(OH)_4]Na_2 + \left[Pb\begin{matrix}Hal\\ (OH)_3\end{matrix}\right]Na_2$$

Diese Gruppe umfaßt die beständigsten Verbindungen. Sie sind nach dem Trocknen auf Ton über Schwefelsäure rein weiß. Gegen Luftfeuchtigkeit sind sie jedoch sehr empfindlich, am meisten die Chloroverbindung, die sich innerhalb weniger Minuten an der Luft rotorange färbt. Ebenso zersetzt Wasser und käuflicher absoluter Alkohol augenblicklich.

Natrium-halogeno-hydroxo-plumbit Pb : Na = 1 : 1.5.

Versuche hatten ergeben, daß aus Laugen geringerer NaOH-Konzentration, als in Tab. 1 angegeben, bei sonst gleichen Bedingungen einheitliche Kristallisationen erhal-

ten werden, die zwar das Verhältnis Pb : Hal gleich 1 : 0,5 ergaben, jedoch für Pb : Na Verhältniszahlen unter zwei. Die weiteren Versuche gingen zunächst darauf aus festzustellen, um wieviel die Na-Verhältniszahl sinken kann. Diese Untersuchung ist experimentell dadurch erschwert, daß aus verdünnter Lauge kein weißes Plumbit auskristallisiert, sondern Bleioxyd. Die stabilisierende Wirkung des Halogens ist beim Jod am größten. Es konnte eine einheitliche Verbindung erhalten werden mit dem Verhältnis Pb : J : Na = 1 : 0,5 : 1,5. Die Na-Verhältniszahl 1,5 stellt offenbar eine untere Grenze dar, sofern die Halogenzahl mit 0,5 konstant bleibt.

Tabelle 2.

Ansatz					Analyse			
Nr.	g PbO			Pb : J	% Na			Pb : Na : J
	g NaOH	g PbJ_2			% Pb		% J	
12	50	7,3	5	1 : 0,5	55,82	9,94	16,85	1 : 1,60 : 0,49
13	45	7,3	5	1 : 0,5	55,87	10,08	15,57	1 : 1,63 : 0,46
14	47	7,3	5	1 : 0,5	54,60	10,09	16,17	1 : 1,66 : 0,48
15	50	0	20	1 : 2	53,26	10,00	17,20	1 : 1,69 : 0,53

Aus der heißen Lösung, die am Rückflußkühler mit 75 ccm H_2O und der angegebenen Menge NaOH, PbO und PbJ_2 durch Erhitzen hergestellt wird, kristallisiert die Verbindung nach der Abkühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung in Form von 6-eckiger Blättchen. Die Kristallisation wird zweckmäßig durch Kratzen ausgelöst. Man saugt den Niederschlag unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung ab, da die Verbindung bei Temperaturerhöhung sich sehr leicht unter PbO-Abscheidung zersetzt. Beim Trocknen auf Ton über Schwefelsäure läßt sich eine mäßige Gelbfärbung nicht vermeiden. Die experimentell gefundenen Na-Verhältniszahlen sind wegen der besonders bei starker Kühlung (zähe Lösung) stark anhaftenden Lauge um 0,1 bis 0,2 größer als 1,5. Aus der Analyse ergibt sich die als Formel der Verbindung

$$[Pb\,(OH)_3]\,Na \;+\; \left[Pb\,\overset{J}{(OH)_3}\right]\,Na_2$$

Natrium-halogeno-hydroxo-plumbite Pb : Na = 1 : 1,75.

Tabelle 3.

Ansatz					Analyse			
Nr.	g PbO			Pb : Hal	% Na			Pb : Na : Hal
	g NaOH		g $Pb(Hal)_2$		% Pb		% Hal	
16	75	5	6	1 : 1	61,88	13,02	5,32	1 : 1,90 : 0,50
17	75	7,5	3	1 : 0,5	61,12	12,20	5,14	1 : 1,80 : 0,49
18	75	2,5	9	1 : 1,5	62,30	12,64	5,75	1 : 1,83 : 0,54
19	75	5	6	1 : 1	61,89	13,29	5,32	1 : 1,93 : 0,50
20	75	5	6	1 : 1	62,98	12,80	5,37	1 : 1,86 : 0,51

Nr.	Ansatz g NaOH	g PbO	g $Pb(Hal)_2$	Pb : Hal	Analyse % Pb	% Na	% Hal	Pb : Na : Hal
21	75	0	16	1 : 2	57,72	11,43	11,36	1 : 1,79 : 0,51
22	60	7,2	4	1 : 0,5	58,26	11,70	11,43	1 : 1 81 : 0,51
23	70	7,2	4	1 : 0,5	57,91	12,05	10,77	1 : 1 88 : 0,48
24	75	7,2	4	1 : 0,5	57,61	12,27	11,16	1 : 1 92 : 0,50
25	75	0	10	1 : 2	54,29	10,95	16,81	1 : 1,81 : 0,51
26	75	0	20	1 : 2	55,02	10,90	17,26	1 : 1,79 : 0,52
27	75	10	10	1 : 0,65	54,84	10,91	16,79	1 : 1,79 : 0 50
28	75	0	20 (+ 13 NaJ)	1 : 4	52,10	11,18	16,81	1 : 1,93 : 0,53
29	75	0	20 (+ 26 NaJ)	1 : 6	55,49	10,97	17,43	1 : 1,78 : 0,51

Die in Tab. 3 zusammengefaßten Versuche wurden in derselben Weise wie bei Tab. 1 und 2 durchgeführt. Die Kristallisation erfolgt zumeist erst nach Kühlung auf 0^0 oder etwas tiefer. Es sind wiederum einheitliche 6-eckige Blättchen. Die Chloro-Verbindungen (Nr. 16—20) neigen sehr zur Abscheidung von PbO und werden daher am besten unter Kühlung abgesaugt. Beim Trocknen auf Ton tritt leicht Verfärbung ein. Die jodhaltigen Verbindungen dagegen sind nach dem Trocknen recht beständig. Durch Luftfeuchtigkeit werden alle zersetzt. Nr. 21—24 sind bromhaltig; Nr. 25—29 sind jodhaltig.

Die Analyse ergibt zunächst völlig eindeutig das Verhältnis Pb : Hal wiederum 1 : 0.5. Sämtliche Na-Verhältniszahlen liegen zwischen 1,79 und 1,93, sind also größer als 1,75 und kleiner als 2. Die Menge des anhaftenden Na, die in der Na-Zahl enthalten ist, kann erfahrungsgemäß auch bei gleicher Laugen-Konzentration nicht unerheblich schwanken. Von Einfluß darauf sind Temperatur der Lauge (Zähigkeit), die verschiedene Saugkraft des Tontellers, die Schichtdicke der Auftragung, Größe und Form der Kristalle und andere Umstände, die nicht genau definiert werden können. Somit ergibt sich aus den Versuchen als wahre Verhältniszahl für Na 1,75. Diese Zahl liegt in der Mitte zwischen der Natriumzahl der Gruppe A (2) und 1,5, der Natriumzahl der Gruppe B. Somit sind die Halogenohydroxosalze von Tab. 3 zusammengesetzt aus je einem Mol der Gruppe A und des Typus B und sind demnach zu formulieren als:

$$[Pb(OH)_4]Na_2 + [Pb(OH)_3]Na \cdot 2\left[Pb\begin{matrix}Hal\\(OH)_3\end{matrix}\right]Na_2.$$

Die Formel verlangt auf 1 Pb 1,625 Mol H_2O. Bei Nr. 29 wurden 12,50 % H_2O und 1,84 % CO_2 gefunden entsprechend dem Verhältnis Pb : H_2O = 1 : 2,31. Errechnet man die Gesamtsumme der Prozente (PbO + Na_2O + NaCl + H_2O − CO_2), so ergibt sich 102,7 %. Die Differenz gegenüber 100 % ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß

die Präparate ganz außerordentlich leicht Wasser aufnehmen, sodaß der Wasser-Prozentgehalt fast stets zu hoch gefunden wird. Jedenfalls aber steht der gefundene Wassergehalt nicht in Widerspruch mit der oben aufgestellten Formel.

Versuche, an Stelle des Halogenrestes, CN oder CNS einzuführen, ergaben nur mit Rhodan einen präparativen Erfolg. Aus Lösungen von 10 bis 20 g PbO und 3,2 -6,4 g NaCN (Pb : CN 1 : 1,5) in 75 g NaOH 75 ccm H_2O schieden sich auch bei tiefer Kühlung keine Kristalle aus. Nimmt man 29 g PbO + 6,1 g NaCN, so fällt bei 0° PbO aus. Die stabilisierende Wirkung des CN-Restes ist offenbar ziemlich gering. Aus einer Lösung von 15 g PbO und 8,2 g NaCNS in 75 g NaOH + 75 ccm H_2O schied sich beim Kochen zunächst eine kleine Menge PbS ab. Aus dem klaren Filtrat von PbS kristallisierten in Eis-Kochsalz-Mischung lange weiße Nadeln, die sich bei Zimmertemperatur in Säulen umwandeln. Das auf Ton aufgestrichene Präparat enthielt nur noch Säulen. Die Analyse ergab 61,09 % Pb, 12,66 Na, 8,71 CNS (Pb : Na : CNS = 1 : 1,87 : 0,51). Die Formel des dargestellten Rhodan-oxohydroxo-salzes ist:

$$[Pb(OH)_4]Na_2 + [Pb(OH)_3]Na + 2\left[Pb\begin{matrix}(OH)_3\\CNS\end{matrix}\right]Na_2.$$

Die durchgeführte Unterteilung der Versuche gestattet es, einen sehr klaren Ueberblick über die scheinbar komplizierten Verhältnisse zu geben. Aus den angewandten Laugen würde ausnahmslos ohne Halogen beim Abkühlen wieder PbO auskristallisieren. Da das zweifellos in den Lösungen von PbO in NaOH vorliegende Hydroxo-plumbit unstabil ist zu Gunsten von PbO. Die Einführung des Halogens wirkt stabilisierend und zwar zunehmend von Cl zu J. Das Verhältnis Pb : Halogen bleibt bei allen Versuchen konstant 1 : 0,5, obwohl in der Lösung das Verhältnis Pb : Hal bei jeder Gruppe mindestens zwischen 1 : 0,5 und 1 : 1,5 geändert wurde. Bei den Versuchen 25 29 sogar zwischen 1 : 0,65 und 1 : 6. Die Kristallisation ergab trotzdem 0,5 Halogen auf 1 Pb. Dagegen ändert sich die Na-Verhältniszahl von 2,0 über 1,75 bis 1,5 in fast ausschließlicher Abhängigkeit von der Konzentration der Lauge. Aus 50 %iger Lauge kristallisiert die Verbindung Pb : Na = 1 : 1,75, aus den konzentrierteren 1 : 2, aus den verdünnteren 1 : 1,5. Die Stabilität der Verbindungen nimmt mit der Na-Zahl ab. Sodaß man für die Darstellung der Verbindung 1 : 1,5 die besonders stabilisierende Wirkung des Jods ausnutzen muß, um wenigstens ein Beispiel dieses Typs zu bekommen. Versuche mit den verdünnteren Laugen von Tab. 2, die entsprechende Chlor- bzw. Bromo-Verbindung darzustellen,

lieferten mit $PbBr_2$ ein Gemenge von PbO und weißen Plumbit, mit $PbCl_2$ nur noch PbO. Von mäßigem Einfluß ist die Temperatur, bei der die Kristallisation erfolgt. Mit fallender Temperatur steigt die Na-Zahl. Jedoch gelingt die notwendige Unterkühlung nur selten (Versuch 3). Die 3 Komponenten der Verbindungen sind (I) $[Pb(OH)_4]Na_2$, (II) $[Pb(OH)_3]Na$ u. (III) $\left[\overline{Pb\begin{matrix}Hal\\(OH)_3\end{matrix}}\right]Na_2$. Von diesen ist (III) zweifellos am stabilsten, kann aber offenbar für sich allein nicht dargestellt werden, selbst bei maximaler Steigerung des Halogens in der Lösung. Die Kombination I und III ist wesentlich stabiler als die Kombination II und III. Daraus kann man schließen, daß das reine Trihydroxoplumbit noch weniger beständig ist als das reine Tetrahydroxoplumbit. Die Kombination (I u. III) und (II u. III) entsprechend Tab. 3 (Na = 1,75) steht hinsichtlich der Stabilität in der Mitte. Die Präparate Pb : Na = 1 : 2 halten sich längere Zeit rein weiß, 1 : 1,75 zeigt schon sehr leicht Verfärbung, 1 : 1,5 in noch höherem Maße. Dabei müssen nur die Jodverbindungen untereinander verglichen werden.

Weitere Versuche gingen darauf aus, unter Ausnutzung der unteren Grenze der stabilisierenden Wirkung des Jods, eine Verbindung zu bekommen mit möglichst wenig Halogen.

Tabelle 4.

	Ansatz				Analyse			
Nr.	g PbO			Pb : J	% Na			Pb : Na : J
	g NaOH		g PbJ_2		% Pb		% J	
30	75	20	0,2	1 : 0,02	67,32	10,50	9,53	1 : 1 41 : 0,23
31	75	17	3	1 : 0,15	59,25	9,67	14,50	1 : 1,47 : 0 40
32	75	20	1,5	1 : 0,07	61,68	9,48	11,91	1 : 1 39 : 0,32

Löst man in 100 ccm 50 %iger Lauge in der Hitze 20—30 g PbO, so scheidet sich beim Erkalten gelbes bzw. rotes Bleioxyd aus. Löst man gleichzeitig geringe Mengen Bleijodid (0,2—1 g) mit auf, so fällt beim raschen Kühlen in der Kältemischung zuerst ebenfalls Bleioxyd aus. In anderen Fällen erhält man zuerst eine weiße Kristallisation (Plumbit), die jedoch zumeist beim Absaugen, selbst bei starker Kühlung teilweise oder ganz in PbO übergeht. Die Ausbeuten sind an sich klein, je mehr, um so weniger Bleijodid genommen wurde. Nimmt man viel Bleioxyd, so muß man mehr Bleijodid anwenden, um wenigstens intermediär weiße Kristalle zu erhalten. In einigen Fällen gelang es, die weiße Kristallisation verhältnismäßig unzersetzt zu isolieren (Tab. 4). Die einheitlichen Kristallisationen ergaben Na-Zahlen, die unter Berücksichtigung der anhaftenden NaOH erheblich unter 1,5 liegen. Man

kann sie sich zusammengesetzt denken aus den Komponenten II und III, z. B. Nr. 30:

$$0{,}77\ [Pb(OH)_3]Na + 0{,}23\ \left[\begin{matrix}J\\ Pb\\ (OH)_8\end{matrix}\right] Na_2 \ (+\ 0{,}18\ NaOH$$

anhaftend). Ob es sich hier um Mischkristalle zwischen den beiden Komponenten handelt, oder zwischen $[Pb(OH)_3]Na$ einerseits und der Verbindung (Pb : Na = 1 : 1,5) anderseits, läßt sich nicht entscheiden. Die Versuche ergaben jedenfalls, daß bei Zusatz von wenig PbJ_2, das zugegebene Jod fast vollständig in die sich ausscheidende Kristallisation geht, sodaß man trotz sehr niedriger Verhältniszahl Pb : J in der Lösung doch noch Kristallisationen mit verhältnismäßig viel Halogen bekommen kann, bei entsprechend geringerer Ausbeute. Außerdem ist stets stärkste Tendenz zur Abscheidung von PbO unmittelbar oder durch nachfolgende Zersetzung der weißen Plumbitkristalle vorhanden.

Versuche zur Darstellung von reinem Natrium-hydroxo-plumbit.

Die Nacharbeitung der von E. Müller angegebenen Methode (vgl. S. 27) zur Darstellung von Natriumplumbit, ergab in keinem Falle weißes Plumbit, sondern stets gefärbtes PbO, in Uebereinstimmung von V. Kohlschütter und H. Roesti (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 56 (1922), 283) bei denen sich aus einer Lösung von PbO in konzentrierter Lauge zunerst ein weißer Niederschlag abschied, der sich sofort in einen roten umwandelte. Das Filtrat einer heißen Lösung von 100 g NaOH, 27 g PbO und 75 ccm Wasser erstarrte beim langsamen Abkühlen zu einem weißen Kristallbrei, der sich sogleich rot färbte. Ebenso lieferte ein Ansatz 150 NaOH, 75 H_2O und 25 PbO gelbes Bleioxyd. Nimmt man 200 g NaOH bei sonst gleichen Mengen, so scheidet sich beim Abkühlen auf 65° ein Gemisch von oliven PbO und Plumbit aus. Dagegen erhält man eine rein weiße Kristallisation von Natriumplumbit aus einer heiß am Rückflußkühler hergestellten Lösung von 225 g NaOH, 75 ccm H_2O und 25 g PbO beim Abkühlen auf 60–65°. Das Plumbit kristallisiert in sehr gut ausgebildeten Säulen; die Ausbeute ist sehr gut. Die zahlreichen Versuche, das Plumbit aus dieser höchstkonzentrierten heißen Lauge nach dem Absaugen von der Mutterlauge wenigstens einigermaßen zu befreien, schlugen fehl. Der Kristallbrei erstarrt auf dem kalten Tonteller zu einem harten Stein unter gleichzeitiger Verfärbung. Auf einem heißen Tonteller trat Zersetzung zu PbO ein, sobald die Mutterlauge auch nur einigermaßen durch den Ton aufgenommen war. Ebenso scheidet sich PbO sofort

ab, wenn man versucht, mit verdünnterer Lauge oder mit Alkohol zu waschen. Die Analysen der mehr oder weniger zersetzten, sehr stark mit NaOH verunreinigten Präparate können daher kaum Aufschluß über die Zusammensetzung des Plumbits geben. Aus Gründen der Analogie mit den Halogeno-Hydroxo-plumbiten könnte man annehmen, daß das dargestellte kristallisierte Plumbit der Formel $[Pb(OH)_4]Na_2$ entspricht, da es aus höchstkonzentrierter Lauge herauskommt und andererseits die Verbindungen $[Pb(OH)_4]Na_2 \rightarrow \left[Pb\begin{matrix}Hal\\(OH)_3\end{matrix}\right]Na_2$ bei hoher NaOH-Konzentration sich auch schon bei Temperaturen von 50° ausschieden.

Abschließend ergibt sich, daß zwar die Darstellung eines gut kristallisierten weißen Natrium-hydroxo-plumbits unter extremsten Bedingungen gelingt; es erscheint jedoch unmöglich die Verbindung einigermaßen rein zu isolieren wegen ihrer hohen Zersetzlichkeit und wegen der für die Darstellung abnorm hohen NaOH-Konzentration.

Aehnlich wie bei den Stanniten wurden auch bei einem Natrium-halogeno-hydroxoplumbit Pb : Na = 1 : 2 wässerungsversuche durchgeführt. Von Präparat Nr. 6 (Pb : Na : Br : H_2O = 1 : 2,16 : 0,51 : 2,53) wurde jeweils eine neue Einwage im N_2-Strom bis zur Gewichtskonstanz bei verschiedenen Temperaturen entwässert.

Tabelle 5.

Temperatur	Mol H_2O auf 1 Pb abgegeben	zurückgeblieben	Differenz
80	0,70	1,83	0,70
130—133	1,47	1,06	0,77
165—170	1,81	0,72	0,34
(250	2,36	0,17	0,55)
450	2,53	0	0,72

Bei 80° wird das anhaftenden Wasser abgegeben; die Verbindung selbst enthält theoretisch auf 1 Pb 1,75 Mol H_2O. Es tritt bei dieser Temperatur noch keine Verfärbung ein. Bei 130—133° werden 0,77 Mol H_2O mehr abgegeben als bei 80°. Das Präparat färbt sich gelb. $Pb(OH)_2 + Pb\begin{matrix}OH\\Hal\end{matrix}$ geht über in PbO (Theorie 0,75 Mol). Bei 165—170° sind wiederum 0,34 Mol H_2O mehr abgegeben, entsprechend der Reaktion

$$Pb\begin{matrix}\\Cl\end{matrix} + NaOH = {}^1/_2\, PbO + NaCl + {}^1/_2\, H_2O$$

(Theorie auf 1 Pb 0,25 Mol; gefunden 0,34). Bei 450° findet man denselben Wassergehalt, gleichgültig, ob man mit oder ohne $K_2Cr_2O_7$ entwässert. Die thermische Reaktion PbO + 2 NaOH = PbO_2Na_2 + H_2O verläuft hier verhältnis-

mäßig leicht und quantitativ. Bei 250° ist diese Reaktion noch nicht ganz vollständig, wahrscheinlich ist diese Gewichtskonstanz nur scheinbar. Die Entwässerungsversuche besagen, daß erst das anhaftende Wasser weggeht, dann die Komponente $Pb(OH)_2$ in PbO übergeht und bei mäßig erhöhter Temperatur $Pb\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \cdot NaOH$ in PbO, NaCl und H_2O. Oberhalb 200° beginnt die thermische Reaktion

$$PbO + 2\,NaOH = PbO_2Na_2 + H_2O$$

Diese ist bei 450° schon in 4–5 Stunden quantitativ. Der Entwässerungsverlauf ist beweisend für die gewählte Formulierung. Versuche, bei denen NaOH mit wasserfreiem PbO erhitzt wurde, ergaben, daß die Reaktion unter Wasserabgabe erst bei etwa 350° beginnt und erst bei Temperaturen von 500–600° quantitativ wird. Es ergibt sich also, daß die Reaktion in der idealen Mischung von PbO und NaOH, wie sie durch thermische Zersetzung eines Halogeno-hydroxo-plumbits entsteht, wesentlich leichter verläuft.

Fällungen von Plumbitlösungen mit Baryt.

Fällt man eine alkalische Plumbitlösung mit $Ba(OH)_2$-Lösung, so bekommt man eine weiße nadeligkristalline Fällung, die außer Pb und Ba auch noch Natrium und Halogen enthält. In Tabelle 6 sind diejenigen Versuche zusammengestellt, bei denen die ausgeschiedenen Kristalle dieselben einfachen ganzzahligen Verhältnisse ergaben.

Tabelle 6.

	Ansatz		Analyse				
Nr.	g PbO	Pb : Ba : Hal	%Pb	%Ba	%Hal	%Na	Pb : Ba : Hal : Na
33	12	1 : 0,75 : 1	44,78	29,08	2,60	4,02	1 : 0,98 : 0,34 : 0,81
34	12	1 : 0,75 : 0,5	42,75	27,95	5,44	3,21	1 : 0,99 : 0,33 : 0,69
35	10	1 : 1 : 0,1	42,83	29,10	5,17	3,81	1 : 1,03 : 0,31 : 0,81
36	10	1 : 0,75 : 0,1	40,82	27,79	8,28	3,40	1 : 1,03 : 0,33 : 0,75
37	10	1 : 0,75 : 1	40,72	26,71	8,80	3,44	1 : 0,99 : 0,35 : 0,76

Bei den Versuchen wurde entweder die halogenhaltige Natriumplumbitlösung mit heißer Barytlösung gefällt oder alles zusammen am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem klaren Filtrat scheiden sich die Kristalle (völlig einheitliche Nadeln) bei der Kühlung mit Eiswasser ab. Das angegebene Verhältnis Pb : Hal wird erreicht, indem man Bleioxyd und Bleihalogenid in entsprechendem Verhältnis auflöst oder nur Bleioxyd nimmt und die errechnete Menge Natriumhalogenid zusetzt. So wurden beispielsweise bei Nr. 34 50 g NaOH, 12 g PbO, 4 g $PbBr_2$, 10 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ und 75 ccm H_2O im Kupfererlenmeyer am Rück-

flußkühler gelöst und das klare Filtrat auf 0° gekühlt. Ausbeute 6 -7 g. Bei Nr. 33 bedeutet Halogen Chlor, bei Nr. 34 und 35 Brom und bei Nr. 36 und 37 Jod. Die Na-Verhältniszahl muß für anhaftendes Na wiederum reduziert werden und zwar auf 0,66. Man erhält dann das Verhältnis:

$$Pb : Ba : Hal : Na = 1 : 1 : 0{,}33 : 0{,}67$$
$$\text{oder } Pb : Ba : Hal : Na = 3 : 3 : 1 : 2$$

Aus dem Verhältnis Pb : (Ba + Na) ergibt sich als kationisches Aequivalent auf 1 Pb 2,66, während dieses bei den Alkaliplumbiten Pb : Na maximal gleich 2 gefunden wurde. Die zweifellos kompliziert gebaute Verbindung muß also eine Komponenten enthalten, bei der die Koordinationszahl des zentralen Bleiatoms größer als 4 ist, wahrscheinlich 6. Außerdem enthält die Verbindung eine Halogenohydroxokomponente. Die dargestellte Verbindung läßt sich durch Addition dreier Komponenten wiedergeben:

$$\left[\begin{matrix}Pb & Hal \\ & (OH)_3\end{matrix}\right] Ba + [Pb\,(OH)_4]\,Ba + [Pb\,(OH)_6]\,\begin{matrix}Ba \\ Na_2\end{matrix}$$

Diese Zusammensetzung erfordert auf 1 Pb 2,17 Mol H_2O. Bei Nr. 33 wurden 10,30 % H_2O und 0,57 % CO_2 gefunden, entsprechend 2,64 Mol H_2O auf 1 Pb. Die Wasserbestimmung steht nicht im Widerspruch mit der angegebenen Formulierung.

Tabelle 7.

	Ansatz					Analyse				
Nr.	g NaOH	ccm H_2O	g PbO	Pb : Ba : Hal[1])		% Pb	% Ba	% Hal	% Na	Pb : Ba : Hal : Na
38	50	75	10	1 : 1	: 0,05	43,13	29,39	4,76	4,10	1 : 1 03 : 0,29 : 0,86
39	50	75	20	1 : 0,75	: 0,012	40,40	28,10	3,58	4 26	1 : 1,05 : 0 23 : 0,95
40	75	75	20	1 : 0,5	: 0,025	39,90	25,98	5,66	4 55	1 : 0,98 : 0,23 : 1,03
41	65	75	20	1 : 0,5	: 0,005	40,33	25,92	2,00	4 82	1 : 0,97 : 0,08 : 1,08

Die Versuche 38 bis 41 wurden in derselben Weise wie Nr. 33 bis 37 durchgeführt, z. B. Nr. 41: 65 g NaOH, 20 g PbO, 0,05 g NaJ, 50 ccm H_2O durch Erhitzen am Rückflußkühler gelöst, eine heiße Lösung von 14 g Baryt in 25 ccm H_2O zugegeben; aus dem von $BaCO_3$ befreiten und mit Eis-Kochsalz gekühlten Filtrat fällt ein weißer nadliger Niederschlag aus, der sich auf Ton gelb verfärbt. Ausbeute 1 g.

Im Unterschied von Tab. 6 ist bei diesen Versuchen Pb : Hal. im Ansatz weitgehend reduziert, mit dem Ziel, möglichst ein halogenfreies Plumbit zu erhalten. Tatsächlich erreicht man, daß die Halogenzahl der Kristallisation gegenüber Tab. 6 abnimmt, gleichzeitig steigt die

[1]) Nr. 38 und 39 Hal-Br. Nr. 40 und 41 Hal-J.

Na-Verhältniszahl von 0,66 gegen 1. Aus dieser Reihenentwicklung kann man schließen, daß der Grenzverbindung folgende Formulierung zukommt:

$$[Pb(OH)_4]\,Ba \;+\; [Pb(OH)_6]\begin{matrix}Na_2\\Ba\end{matrix}$$

Man kommt also tatsächlich sehr nahe an ein reines Hydroxoplumbit heran. Versuche aus halogenfreien Natriumplumbitlösungen von verschiedenster NaOH-Konzentration durch Umsetzung mit $Ba(OH)_2$ reines Hydroxoplumbit zu gewinnen, führten nicht zum Ziel; es schied sich entweder Bariumhydroxyd oder PbO oder ein Gemenge von beiden ab.

Aus den gesamten Versuchsergebnissen geht hervor, daß in den alkalischen Plumbitlösungen die komplexen Hydroxoanionen $[Pb(OH)_3]'$ $[Pb(OH)_4]''$ und sehr wahrscheinlich auch $[Pb(OH)_6]''''$ in einem Gleichgewicht miteinander stehen, das sich in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration verschiebt. Die Darstellung kristallisierter reiner Hydroxoplumbite scheitert infolge ihrer Zersetzlichkeit unter Abscheidung von PbO. Durch partiellen Ersatz der OH-Gruppe durch Halogen, wobei auf 1 Pb höchstens 0,5 Halogen eintreten, erreicht man besonders mit Jod eine so weitgehende Stabilisierung, daß die Abscheidung definierter Halogenohydroxoplumbite gelingt, deren Zusammensetzung aus einzelnen Komponenten völlig durchsichtig ist. Mit Sicherheit treten folgende Verbindungen als Teilkomponente auf:

$$[Pb(OH)_3]\,Na$$
$$[Pb(OH)_4]\,Na_2$$
$$\left[Pb\begin{matrix}Hal\\(OH)_3\end{matrix}\right]Na_2$$
$$[Pb(OH)_4]\,Ba$$
$$\left[Pb\begin{matrix}Hal\\(OH)_3\end{matrix}\right]Ba$$
$$[Pb(OH)_6]\begin{matrix}Ba\\Na_2\end{matrix}$$

Das Auftreten von Doppelverbindungen mit 2 Komponenten deckt sich mit dem Befund bei den reinen Halogenosalzen (vgl. S. 28).

Die Auffassung der Plumbite als Hydroxosalze ist schon durch die Analogie zu den Stanniten, Zinkaten usw. gegeben, wird durch die Möglichkeit des partiellen Ersatzes von Hydroxyl durch Halogen stark gestützt und endlich durch den durchgeführten Entwässerungsversuch (siehe S. 35) eindeutig erwiesen.

III. Ueber Chromite.

Angaben der Literatur:

Aus den Untersuchungen über Stannite und Plumbite zusammen mit den Ergebnissen früherer Arbeiten von R. Scholder und Mitarbeiter (l. c.) über Zinkate, Cuprite und Kobaltite folgt beweisend, daß in den alkalischen Lösungen der Hydroxyde zweiwertiger Metalle isolierbare Hydroxosalze von verschiedenen Typen enthalten sind. Zu demselben Ergebnis führten ältere Untersuchungen über Platinate, Plumbate und Stannate (vgl. R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen, 2. Aufl. 1924, S. 155). Es ist daher anzunehmen, daß auch in den alkalischen Lösungen der Hydroxyde dreiwertiger Metalle Hydroxosalze von diesen enthalten sind. Es wurde daher versucht, die in den alkalischen Lösungen des dreiwertigen Chroms vorliegenden Chromite zu isolieren um anschließend auch für sie die Richtigkeit der Auffassung als Hydroxosalz zu erweisen.

Ueber die alkalischen Chromitlösungen liegen eine Reihe älterer Untersuchungen vor, die vor allem die Frage zu entscheiden suchten, ob das Chromhydroxyd in Laugen kolloidal oder echt, d. h. als Chromit gelöst ist. Die Ansichten darüber gehen auseinander (vgl. dazu W. Herz, Z. f. anorg. Chem. 28 (1901), 343; W. Herz und W. Fischer, ebenda 31 (1902), 352; R. Kreemann, ebenda 33 (1903), 94; W. Fischer, 40 (1904), 39; A. Hantzsch, ebenda 30 (1902), 338; J. K. Wood und V. K. Black, Journal chem. Soc. London 109 (1916), 164; die neueren Untersuchungen von E. Müller (Z. f. Physik. Cem. 110 (1924), 363; R. Fricke und O. Windhausen (Z. f. anorg. und allgem. Chemie 132 (1924, 273) über das System $Cr_2O_3 - Na_2O - H_2O$ erweisen mit Sicherheit, daß in den Chromitlösungen wirkliche Chromite vorliegen. Nach E. Müller erhält man ein in Wasser völlig lösliches kristallines Chromit aus dem Filtrat einer heißen Lösung von Chromhydroxyd in stärkster Lauge, dessen Zusammensetzung E. Müller offenläßt, da offenbar die Befreiung von Mutterlauge nicht gelang. Aus den Dissertationen von W. Gellendien, Dresden 1922, und M. Clauß, Dresden 1924, geht ferner hervor, daß beim Erwärmen von überschüssigem Chromhydroxyd in 16 bis 18fach normaler Natronlauge auf 60–80° als Bodenkörper ein hellgraues wasserlösliches Natriumchromit entsteht, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde. R. Fricke und O. Windhausen fanden bei der Analyse eines als

Bodenkörper bei Zimmertemperatur mit 13,5 n-Natronlauge erhaltenen Chromits auf 0,1943 g Cr_2O_3, 0,3472 g Na_2O; daraus würde sich errechnen Cr : Na = 1 : 4,38. Wegen der Beschaffenheit der Substanz (zähe plastische Masse) nehmen sie jedoch an, daß der Bodenkörper aus tertiärem Chromit (Cr_2O_3 . 3 Na_2O und festgehaltener Lauge) bestand. Aus einer Kaliumchromitlösung erhielten sie nach über einjährigem Stehen lange hellgrüne Nadeln, deren Analyse die Formel Cr_2O_3 . 3 K_2O . 8 H_2O ergab (Cr : K 1 : 3,04 gefunden). Zusammenfassend schließen R. Fricke und O. Windhausen aus ihren Untersuchungen, daß Natronlaugen unter 10 n primäres Natriumchromit enthalten. Für Kaliumchromitlösungen ergab sich, daß unter 8 n KOH nur primäres, über 8 n daneben auch sekundäres Kaliumchromit vorhanden ist.

Nach den übereinstimmenden Angaben von E. Müller und R. Fricke steigt die Löslichkeit von Chromhydroxyd in Natronlauge bei gleichbleibender Temperatur mit steigender NaOH-Konzentration an bis zu einem Maximum und fällt dann wieder ab. Bei diesem Maximum tritt Umwandlung des Bodenkörpers ein: Chromhydroxyd geht in wasserlösliches Natriumchromit über von der wahrscheinlichen Zusammensetzung Cr_2O_3 . 3 Na_2O. Dieser Befund konnte zunächst bestätigt werden. Bei einer Versuchsreihe, bei der jeweils 100 ccm H_2O und 25 g Chromoxydhydrat (Präparat Kahlbaum) mit 48,8 % Cr_2O_3, 46,3 % H_2O, 1,7 % CO_2, 2,1 % Na_2O und wenig Sulfat) mit wechselnden Mengen NaOH bei Zimmertemperatur geschüttelt wurden (die Lauge wurde erst für sich dargestellt, von Na_2CO_3 durch Filtration befreit und dann Chromoxydhydrat zugegeben), ergab sich folgendes: Mit 90,95 und 100 g NaOH war der Bodenkörper schon nach 16 Stunden klar wasserlöslich, also in Chromit übergegangen, während der Rückstand mit 70 85 NaOH nach dieser Zeit noch in Wasser unlöslich war. Nach weiteren 24 waren sämtliche Bodenkörper in Wasser löslich. Zur Beschleunigung der Umwandlungsreaktion wurde Lösung samt Bodenkörper auf 45—50° erwärmt. Mit 65 g NaOH ist der Bodenkörper mit Wasser nicht ganz klar löslich, mit 60 g NaOH und weniger ist er in Wasser völlig unlöslich. Der Bodenkörper ließ sich sehr schlecht abfiltrieren und wurde daher vielfach durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt. Bei Laugen-Konzentration von etwa 90—110 g NaOH auf 100 ccm Wasser wurde der Bodenkörper äußerlich inhomogen. Er bestand einerseits aus einem nicht erkennbar kristallinen grasgrünen Niederschlag und zu groben Körnern aggregierten grünschwarzen Kristallen, die unter dem Mikroskop unregelmäßige Kugeln bildeten. Durch Zentrifugieren konnten diese beiden Anteile getrennt

werden, sie ergaben dieselbe Zusammensetzung. Alle übrigen wasserlöslichen Chromitniederschläge waren so fein, daß keine Kristallform erkennbar war. Nachfolgend sind die Analysenergebnisse einer Anzahl dieser durch Schütteln dargestellten Bodenkörper zusammengestellt, dabei wurde zunächst nur Wert auf die Feststellung des Verhältnisses Cr : Na gelegt.

Tabelle 1.

Nr.	g NaOH	Cr : Na
1	25	1 : 0,72
2	30	1 : 0,84
3	35	1 : 1,06
4	40	1 : 1,12
5	50	1 : 1,13
7	65	1 : 1,77
6	60	1 : 1,44
8	90	1 : 2,93
9	100	1 : 3,01
10	100	1 : 2,98
11	100	1 : 3,18
12	110	1 : 3,41
13	120	1 : 3,62
14	130	1 : 3,32

Obwohl die filtrierten oder zentrifugierten Niederschläge auch nur schwer von Mutterlauge zu befreien und zu trocknen waren, gibt die vorstehende Tab. 1 doch schon sehr deutliche Anhaltspunkte für die Existenz definierter Natriumchromite. Man erkennt bei der Na-Verhältniszahl 1.0 einen deutlichen Haltepunkt, da diese Verhältniszahl bei 35, 40 und 50 g NaOH auf 100 ccm H_2O gefunden wurde; das Verhältnis entspricht einem Mononatriumchromit, das man als Hydroxosalz $[Cr(OH)_4]Na$ formulieren könnte. Bei den Laugenkonzentrationen von 90 130 g NaOH auf 100 ccm H_2O erhält man Bodenkörper, die wasserlöslich sind und Na-Zahlen ergeben, die als obere Grenze die Verhältniszahl 3 für Natrium erkennen lassen. Die Menge des anhaftenden NaOH ist bei diesen Laugen-Konzentrationen schon recht erheblich. Eine solche Grenzverbindung Cr : Na= 1 : 3 kann als Hydroxosalz $[Cr(OH)_6]Na_3$ formuliert werden.

Versuche bei erhöhter Temperatur.

Erhitzt man soviel Chromoxydhydrat in Lauge wechselnder Konzentration, daß keinesfalls alles Chromoxydhydrat in Lösung geht, so erhält man einerseits einen Rückstand, der so fein ist, daß er keine Kristallform erkennen läßt, andererseits eine meist tiefdunkelgrüne Lösung, aus der beim Abkühlen Natriumchromit mit deutlich erkennbarer Kristallform sich abscheidet. Je nach der

Erhitzungstemperatur und der Laugenkonzentration kann der Rückstand wasserlöslich oder unlöslich sein. Die nachfolgende Tabelle bringt eine Uebersicht der bei verschiedenen Temperaturen und Laugenkonzentrationen erhaltenen Rückstände.

Tabelle 2.

Nr.	g NaOH	Temp.	Löslichkeit	%Cr	%Na	Cr : Na
15	60	70	unlösl.	—	—	1 : 2,51
16	80	75	lösl.	—	—	
17	80	128	unlösl.	17,52	17,51	1 : 2,26
18	100	50	lösl.	16,21	24,46	1 : 3,41
19	100	75	lösl.	16,75	26,26	1 : 3,55
20	100	100	lösl.	—	—	1 : 3,50
21	100	133	unlösl.	—	—	—
22	110	100	lösl.	17,71	26,92	1 : 3,44
23	110	100	lösl.	18,37	28,31	1 : 3,48
24	120	100	lösl.	18,41	28,17	1 : 3,46
25	120	142	lösl.	18,40		1 : 3,50

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Rückstände dieser Versuche bei niederer Laugen-Konzentration nur bei Temperaturen von 100° und weniger wasserlöslich sind. Bei den NaOH-Konzentrationen 110 und 120 NaOH in 100 ccm H_2O erhält man auch noch bei der Siedetemperatur dieser Laugen wasserlösliche Rückstände. Die Na-Verhältniszahl dieser wasserlöslichen Rückstände liegt bei allen diesen Versuchen zwischen 3,3 und 3,5 und entspricht sicher dem Verhältnis Cr : Na = 1 : 3,0, wobei je nachdem mehr oder weniger NaOH anhaftet. Man erhält also auch hier in Uebereinstimmung mit den Schüttelversuchen bei gewöhnlicher Temperatur, gewissermaßen als Grenzverbindung das Hydroxosalz $[Cr(OH)_6]Na_3 \cdot x\,aq.$

Aus den dunkelgrünen Filtraten der in Tab. 2 zusammengefaßten Rückstände schieden sich bisweilen sofort, meist erst im Laufe eines Tages gut kristallisierte Chromite aus und zwar in Form von Blättchen oder Nadeln, zumeist vielfach aggregiert. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus Tab. 3. Die Präparate trockneten im Unterschied von den Rückständen sehr gut und stellten nach dem Trocknen auf Ton hellgrün-mikrokristallines Pulver dar.

Tabelle 3.

Nr.	g NaOH	Temp.	%Cr	%Na	Cr : Na
26	100	75	13,77	27,66	1 : 4,55
27	100	80	14,46	26,65	1 : 4,10
28	100	100	13,43	25,25	1 : 4,22
29	100	133	13,06	23,98	1 : 4,13

Während die bisherigen Versuche stets für Natrium die Grenzverhältniszahl 3 geliefert hatten, ergaben die einheitlichen Kristallisationen der Tab. 3 Cr : Na = 1 : 4. Gut

kristallisierte Chromite mit derselben Verhältniszahl bekommt man auch nach der folgenden Methode: 150 g NaOH und 60 g Cr_2O_3 H_2O und 300 ccm H_2 werden etwa 3 Stunden bei 40–50° geschüttelt, dabei löst sich der größte Teil des Chromoxydhydrates. Ohne abzufiltrieren werden 115–140 g NaOH fest bei 40–50° nachgetragen. Wenn alles NaOH gelöst ist, wird von ausgeschiedenen scheinbar amorphen Chromit abfiltriert. Nach 2 bis 3 Tagen erhält man aus dem Filtrat eine reichliche grasgrüne Kristallisation einheitlicher zugespitzter Blättchen, die im leeren Exsikkator auf Ton von Mutterlauge befreit und getrocknet werden. Man erhält so ein hellgrünes feines Pulver, das in Wasser leicht löslich ist. In Tabelle 4 sind die Analysenergebnisse aus 4 verschiedenen Darstellungen zusammengestellt.

Tabelle 4.

Nr.	%Cr	%Na	$\%H_2O$	$\%CO_2$	Cr : Na : H_2O : CO_2
30	14,94	27,43	40.36	0,61	1 : 4,15 : 7 80 : 0,04
31	14.70	28.79	39.63	0.02	1 : 4,43 : 7 79
32	14,52	27,50	39.38	1,32	1 : 4,20 : 7,67 : 0,08
33	14,65	27,79	38.52	1,13	1 : 4,29 : 7,60 : 0,08

Die Gesamtprozente ($Cr_2O_3 + Na_2O + H_2O + CO_2$) errechnen sich bei Nr. 30–33 zu 99–100%. Von Nr. 30 verloren 0,8110 über P_2O_5 im Verlauf von 12 Tagen 0,1084 g H_2O (13,35 %), d. h. auf 1 Cr 2,60 Mol H_2O. Es verbleiben also im Molekül 5,20 Mol H_2O. Danach ist ein Mol H_2O im Komplex gebunden und es ergibt sich für die wasserhaltige Verbindung die Formulierung $\left[Cr \begin{matrix} H_2O \\ (OH)_5 \end{matrix}\right] Na_4 \cdot 3H_2O$. Die klassische Formulierung der Chromite gestattet äußerstenfalls auf 1 Cr 3 Na in einer Verbindung $Cr(O\,Na)_3$. Die Auffindung eines Natriumchromits mit der Verhältniszahl Cr : Na = 1 : 4, dessen Formulierung nach der klassischen Methode kaum möglich ist, bestätigt die Richtigkeit der Auffassung der Chromite als Hydroxosalze.

Auf Grund der obigen Formulierung konnte man erwarten, daß auch noch ein anderes Chromit mit dem Verhältnis Cr : Na = 1 : 5 existiert. Tatsächlich gelang auch dessen Darstellung aus konzentrierterer Lauge.

Zur Darstellung wird eine 30–40° warme Lösung von 220 g NaOH in 200 ccm H_2O von ausgeschiedenem Na_2CO_3 abfiltriert und nach Zugabe von 20 g Chromoxydhydrat etwa 1 Stunde am Rückflußkühler auf 100–110° erhitzt. Nach der Filtration scheidet sich aus dem Filtrat zuerst ein farbloser Niederschlag 6-eckiger Blättchen ab (Na_2CO_3), der durch Filtration abgetrennt wird. Nach etwa 12 Stunden scheidet sich eine sehr einheitliche Kristallisation von

beiderseits zugespitzten, gebogenen, vielfach aggregierten Nadeln aus. Die Normalität der Lauge wurde nach der Kristallisation zu 18,2 n bestimmt. Die Analyse ergab: 12,37 % Cr, 28,89 % Na, 40,88 % H_2O, 1,52 % CO_2; Cr : Na : H_2O = 1 : 5,28 : 9,55. Daraus errechnet sich die Formel $[Cr(OH)_8]Na_5 \cdot 5H_2O$.

In Analogie zu der Umsetzung der Alkalihydroxosalzlösungen mit Erdalkalihydroxyd, bei der definierte Hydroxosalze erhalten wurden, wurde versucht eine Alkalichromitlösung in starker Lauge ebenfalls mit Bariumhydroxyd umzusetzen. 320 ccm einer 18,3 n Natronlauge, die in 100 ccm 0,385 g Cr enthielt, wurde bei etwa 100° mit einer konzentrierten heißen Bariumhydroxydlösung (Cr : Ba = 1 : 1,5 gefällt. Es entstand sofort ein blaugrüner sehr feinkristalliner Niederschlag Kristallform nicht erkennbar), der sehr leicht abzufiltrieren war. Die Analyse des auf Ton getrockneten Präparats ergab 10,61 % Cr, 38,42 % Ba, 7,70 % Na, 27,60 % H_2O, 0,20 % CO_2; Cr : Ba : Na : H_2O = 1 : 1,37 : 1,64 ; 7,51. Rechnet man die kationischen Aquivalente von Ba und Na zusammen, so ergibt sich 4,38. Man erhält also offenbar ein gemischtes Natrium-Barium-Chromit, das der Na-Verbindung $\left[Cr\begin{matrix}(OH)_7\\H_2O\end{matrix}\right]Na_4 \cdot 3H_2O$ völlig entspricht. Die Fällung war nicht quantitativ; aus dem Filtrat schied sich später noch das genannte Natriumchromit Cr : Na = 1 : 4 aus. Es ist anzunehmen, daß Bariumnatriumchromite mit wechselnden Mengen Ba und Na existieren, sodaß der genannte Versuch nur eine der verschiedenen Möglichkeiten wiedergibt.

Faßt man die Ergebnisse der bisherigen Untersuchung über Natriumchromite zusammen, so erhält man ein ziemlich klares Bild, wenn auch die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist. Schüttelt man Chromoxydhydrat bei Zimmertemperatur mit Natronlauge steigender Konzentration, so findet man ein Bodenkörper, der von der Lauge 100 ccm H_2O + 70 g NaOH an wasserlöslich ist, ebenfalls ein steigendes Verhältnis Cr : Na. Die Versuche lassen nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß ein wasserunlösliches Natriumchromit Cr : Na = 1 : 1 existiert. Ob es sich hier am Ende nicht doch um eine Adsorptionserscheinung handelt, kann erst durch weitere Versuche geklärt werden. Die Schüttelversuche führen mit Sicherheit zu einer wasserlöslichen definierten Grenzverbindung Cr : Na = 1 : 3, die bei 18° im Gleichgewicht mit den konzentrierten Laugen zu sein scheint. Erhitzt man Chromoxydhydrat mit Laugen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man wiederum als wasserlösliche Grenzverbindung Cr : Na = 1 : 3. Dagegen scheiden sich aus heißen Chromitlösungen konzentrierter

Laugen einheitliche, kristallisierte Chromite ab und zwar je nach der Laugenkonzentration (und vielleicht Temperatur!) mit dem Verhältnis Cr : Na = 1 : 4 bzw. 1 : 5 ab. Die Ausscheidung erfolgt zumeist erst nach Abkühlung der grünen Chromitlösung auf Zimmertemperatur im Verlauf von Stunden. Laugen derselben Konzentration, wie sie in diesen Filtraten vorliegen, wurden auch bei den Schüttelversuchen bei Zimmertemperatur angewendet, trotzdem wurde dabei niemals ein Chromit als Bodenkörper erhalten mit einer Na-Zahl größer als 3. Diese Differenz kann nur dadurch erklärt werden, daß offenbar die Bodenkörperumwandlung bei Zimmertemperatur infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit zu einem solchen Gleichgewicht führt. Die wahren Gleichgewichte, d. h. diejenigen Chromite, die mit den höher konzentrierten Laugen im Gleichgewicht sind, erhält man durch Kristallisation aus der Lösung mit dem Verhältnis Cr : Na = 1 : 4 bzw. 1 : 5.

In diesem Zusammenhang muß eine Beobachtung erwähnt werden. Bei einem Versuch entsprechend Nr. 30 bis 33 wurden statt 140 150 g NaOH nachgetragen. Aus dem Filtrat kristallisierten zunächst grüne Oktaeder, die rasch in grüne Kugeln übergingen, diese zerfielen im Laufe von 3 Tagen weitgehend zu Nadeln. Diese Nadeln, denen noch Kugeln zugemischt waren, ergaben bei der Analyse das Verhältnis Cr : Na 1 : 5,06. Die beschriebenen Kugeln sind eine bei dem Chromit Cr : Na = 1 : 4 sehr häufig beobachtete Form der Kristallisation. Hier schied sich also zunächst die unter dieser Laugenkonzentration (Normalität des Filtrats 18,4) unstabile Verbindung Cr : Na = 1 : 4 ab und ging dann allmählich in die dem Gleichgewicht nach stabile Verbindung Cr : Na = 1 : 5 über.

Bemerkenswert ist, daß in dem Actohydroxochromit $[Cr(OH)_8]Na_5 \cdot 5H_2O$ dem zentralen Cr die Koordinationszahl 8 zukommt.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formulierung der Chromite als Hyddroxosalze ergit sbich auch aus dem nachfolgenden Entwässerungsversuch. Abgesehen davon wurde schon betont, daß die Verbindungen Cr : Na 1 : 4 und 1 : 5 kaum anders formuliert werden können, da jede andere Formulierung unnatürlich erscheint. Die komplexchemische Auffassung der Chromite wird außerdem dadurch gestützt, daß der partielle Ersatz von OH durch Halogen gelang (siehe folgenden Abschnitt). Zur Entwässerung wurde das Präparat Nr. 32 Cr : Na : H_2O = 1 : 4,20 : 7,67 verwand. Dabei wurden ohne erkennbare Stufe bei Temperaturen zwischen 90 und 200° insgesamt 4,15 Mol H_2O sehr allmählich abgegeben, entsprechend der Abgabe von 3 Mol Hydratwasser und 1 Mol H_2O aus dem

Komplex. Eine weitere Differenzierung gelang hier nicht. Bei 250° wurden bis zur Gewichtskonstanz sehr scharf 1,49 Mol H_2O abgegeben entsprechend dem Uebergang $Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3$. Im Rückstand verbleiben dann noch auf 1 Cr genau 2,03 Mol H_2O entsprechend den vorhandenen 4 Molen NaOH. Von 250–450° wurde kein Wasser mehr abgegeben; der Rückstand bleibt konstant, dann wurde der Versuch abgebrochen. Der Verlauf der Entwässerung entspricht der Formulierung des Chromits als Hydroxosalz.

Halogenohydroxochromite.

Bei Versuchen mit $CrCl_3 \cdot 10H_2O$ (E. Merck, Darmstadt) an Stelle von Chromoxydhydrat ergab sich, daß aus mit $CrCl_3$ hergestellten alkalischen Chromitlösungen gut kristallisierte Alkalichromite erhalten wurden, die jedoch Cl nicht nur anhaftend sondern offenbar Cl an Stelle von OH enthalten. Daß hier besondere Verhältnisse vorliegen, geht auch schon daraus hervor, daß von dem durch doppelte Umsetzung entstehenden und in der konzentrierten Lauge schwerlöslichen NaCl, sich so gut wie nichts abscheidet. Das kann nur so erklärt werden, daß zumindestens ein Teil des Chlors nicht als Chlorion vorliegt, sondern in nicht ionogener Bindung mit Chrom. Für die in Tabelle 5 zusammengestellten Versuche wurde entweder Chromchlorid verwandt oder Chromoxydhydrat + NaCl bzw. NaBr, NaJ und NaCNS.

Tabelle 5.

Nr.	Cr : Hal[1])	%Cr	%Na	%Hal	%H_2O	Cr : Na : Hal : H_2O
34	1 : 3	14,72	30,61	7,66	26,65	1 : 4,40 : 0,76 : 5,22
35	1 : 3	15,69	29,24	7,88	30,14	1 : 4,22 : 0,74 : 5,55
36	1 : 3	15,52	28,66	8,22	27,52	1 : 4,36 : 0,78 : 5,12
37	1 : 3	14,15	22,55	12,05	27,71	1 : 4,24 : 0,35 : 5,65
38	1 : 3	15,63	23,12	14,47	24,65	1 : 4,28 : 0,60 : 4,55
39	1 : 9	14,62	20,79	16,00	32,23	1 : 4,13 : 0,71 : 6,37
40	1 : 15	15,00	20,37	18,96	27,22	1 : 4,04 : 0,82 : 5,12
41	1 : 3	15,33	28,07	10,5		1 : 4,24 : 0,28
42	1 : 3	14,49	28,44	9,85		1 : 4,44 : 0,28
43	1 : 3	15,33	27,83	9,38		1 : 4,11 : 0,25
44	1 : 3	16,16	29,21	10,24		1 : 4,09 : 0,26
45	1 : 24	14,59	26,78	15,82		1 : 4,14 : 0,44
46	1 : 3	15,81	30,10	6,15	33,71	1 : 4,43 : 0,35 : 6,16
47	1 : 6	14,90	29,00	6,07	31,18	1 : 4,40 : 0,37 : 6,02
48	1 : 3	15,63	29,44	8,32	31,10	1 : 4,16 : 0,40 : 5,75
49	1 : 3	15,67	29,14	7,30	32,76	1 : 4,09 : 0,35 : 6,04

[1]) Nr. 34–36 Hal-Cl. Nr. 37–40 Hal-Br. Nr. 41–45 Hal-J. Nr. 46–49 Hal-CNS.

Zur Darstellung der Präparate wurden stets 37,5 g NaOH in 90 ccm H_2O gelöst und 5,2 g Chromoxydhydrat (= 2,3 g Cr_2O_3) und alkalihalogenid in der nach dem Verhältnis errechneten Menge zugegeben. Das Gemisch wird etwa 3 Stunden bei 45–50° geschüttelt, dabei geht der größte Teil des Chromoxydhydrats in Lösung. Ohne zu filtrieren werden bei 45–50° 40–45 g NaOH aufgelöst, von dem dabei entstehenden hellgrünen sehr feinen Niederschlag wird abfiltriert. Aus dem warmen Filtrat scheiden sich beim Abkühlen nach wenigen Stunden ein feiner, mikrokristalliner Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop die Form von kleinen intensiv grünen Kugeln zeigt. Der Niederschlag wurde zumeist auf Ton über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Erst später wurde beobachtet, daß die Präparate dabei Kristallwasser verlieren, dadurch erklären sich die schwankenden Wasserwerte (mehr oder weniger weitgehende Entwässerung über Schwefelsäure), die wiederum eine gewisse Schwankung der übrigen Prozentzahlen bedingen. Die Tabelle zeigt eindeutig, daß stets das Verhältnis Cr : Na = 1 : 4 ist. Der Ersatz der OH-Gruppe durch Halogen tritt nur in mäßigem Umfange ein und kann auch durch starke Erhöhung des zugesetzten Alkalihalogenids bei Nr. 40 und 45 nicht wesentlich erhöht werden. Die völlig einheitlichen Kristallisationen stellen zweifelos Mischkristalle einer Reihe dar, deren eines Endglied $\left[\begin{smallmatrix} H_2O \\ Cr(OH)_7 \end{smallmatrix}\right] Na_1$ als solches isoliert werden konnte, während das andere Endglied $\left[\begin{smallmatrix} Hal \\ Cr(OH)_6 \\ H_2O \end{smallmatrix}\right] Na_1$ nicht rein erhalten wurde (maximal Cr : Hal = 1 : 0,82 bei Nr. 40).

Der Wassergehalt der Präparate ist stets höher als der Theorie dieser Formulierung entspricht. Aus den im leeren Exsikkator auf Ton getrockneten Präparate Nr. 48 und 49 könnte man auf ein Monohydrat des Halogenohydroxo-aquo-chromits schließen. Somit ergibt sich für diese Körpergruppe die allgemeine Formulierung

$$\left[\begin{smallmatrix} Hal_x \\ Cr\ OH_{7-x} \\ H_2O \end{smallmatrix}\right] Na_4 \cdot H_2O$$

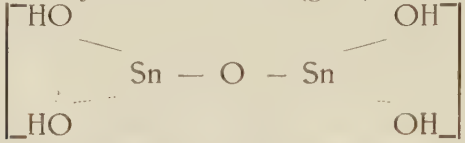
Das eine Molekül Hydratwasser wird über Schwefelsäure abgegeben. So verlor z. B. Nr. 48 über Schwefelsäure im Verlauf von 5 Tagen 0,97 Mol H_2O.

Zusammenfassung.

1. Aus alkalischen Zinn(2)-salzlösung wurden folgende reine Stannite isoliert:

a) Hydroxostannite (weiß)
$[Sn(OH)_3]Na$
$[Sn(OH)_3]_2Ba\,2H_2O$; $Sr \cdot 2H_2O$
$[Sn(OH)_3]_2Ba$

b) Oxohydroxostannite (gelb)



Ba; Sr

2. Bei Zusatz von Natriumjodid zu einer alkalischen Zinn(2)-salzlösung wurden folgende Jodo-Hydroxo-stannite erhalten:

a) $\left[\begin{matrix} J \\ Sn\,(OH)_4 \\ H_2O \end{matrix}\right] Na_3$ (rein)

b) $\left[\begin{matrix} J \\ Sn\,(OH)_4 \\ H_2O \end{matrix}\right] Na_3$, $\left[\begin{matrix} J \\ Sn\,(OH)_3 \\ (H_2O)_2 \end{matrix}\right] Na_2$ und $\left[\begin{matrix} J \\ Sn\,(OH)_2 \\ (H_2O)_3 \end{matrix}\right] Na$

je als Mischkristallkomponente mit $[Sn(OH)_3]Na$.

c) $\left[\begin{matrix} (OH)_3 \\ Sn \\ H_2O \end{matrix}\right] \frac{Ba}{2} + \left[\begin{matrix} J \\ Sn \\ (OH)_3 \end{matrix}\right] Ba$ (bzw. Sr).

3. Aus alkalischen Plumbitlösungen wurden gut kristallisierte Natrium- und Barium-Halogenohydroxosalze isoliert, denen folgende Anionen zugrunde liegen

$$[Pb(OH)_3]' \quad [Pb(OH)_4]'' \quad [Pb(OH)_6]'''' \quad \left[\begin{matrix} Hal \\ Pb \\ (OH)_3 \end{matrix}\right]''$$

4. Reines Natriumhydroxoplumbit wurde zwar gut kristallisiert unter heißer höchst konzentrierter Natronlauge erhalten, konnte jedoch nicht rein isoliert werden.

5. In den alkalischen Chromitlösungen sind je nach Konzentration der Lauge und je nach der Temperatur Alkali-hydroxochromite enthalten mit dem Verhältnis Cr : Na = 1 : 3; 1 : 4; 1 : 5.

Folgende Verbindungen konnten isoliert werden

$[Cr(OH)_8]Na_5.5H_2O$ $\left[\begin{matrix} (OH)_7 \\ Cr \\ H_2O \end{matrix}\right] Na_4.3H_2O$; $[Cr(OH)_6]Na_3.xH_2O$

6. Durch Fällung der Natriumchromitlösung mit Bariumhydroxyd erhält man Natrium-Bariumchromite von wechselnder Zusammensetzung, bei Zugabe von Alkalihalogenid Mischkristalle von Natriumhydroxochromit und Natrium-Halogeno-hydroxochromit mit dem Verhältnis Cr : Na = 1 : 4.

7. Die Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen werden beschrieben.

8. Ihre Konstitution als Hydroxosalze, Oxohydroxosalze (Zinn[2]), Halogenohydroxosalze wird durch Versuche über den Verlauf der Wasserabgabe bewiesen.

LEBENSLAUF

Ich wurde am 14. August 1909 als Sohn des Schmiedemeisters Reinhold Pätsch in Gimritz b. Nauendorf (Saalkreis) geboren. Von meinem 6. bis 10. Lebensjahre besuchte ich die dortige Volksschule und ging Ostern 1919 auf die Zander'sche Privatschule in Halle (Saale) über. Nach 2 Jahren bestand ich die Aufnahmeprüfung an die Oberrealschule in Halle (Saale), die ich nach siebenjährigem Besuch Ostern 1928 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom Sommersemester 1928 an studierte ich an der Universität Halle Chemie. Meine Verbandsexamen legte ich im Januar 1931 und im Mai 1932 ab. Vom Mai 1932 bis September 1933 fertigte ich unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Scholder im chemischen Institut der Universität Halle meine Promotionsarbeit über Stannite Plumbite und Chromite an.

Ich möchte nicht versäumen, meinem verehrten Lehrer an dieser Stelle für die jederzeitige Hilfsbereitschaft zur Förderung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14
Spezialdruckerei für Wissenschaftliche Werke und Dissertationen